

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O MÉTODO DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS EM FRX
E SUA IMPLEMENTAÇÃO EFETIVA

Por
Daniela Pereira Balbino

São Cristóvão – SE

2014

O MÉTODO DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS EM FRX E SUA IMPLEMENTAÇÃO EFETIVA

Daniela Pereira Balbino

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Núcleo de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe,
como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Machado

São Cristóvão – SE

2014

*“Entrega o teu caminho
ao Senhor; confia nele, e ele
o fará”*

Salmos 37:5

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à Aparecida, a eterna e incondicional incentivadora dos meus sonhos, a pessoa que sempre está ao meu lado em todos os momentos, minha Mãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

A toda minha família, em especial à minha amada mãe Aparecida e à minha querida tia Rita, pelo amor e carinho a mim dedicados, aos meus irmãos Daniel e Daiane, pelo apoio prestado, pela compreensão e claro por estarem sempre a torcer por mim e a meu avô Raimundo. Agradeço a Deus por tê-los sempre comigo.

A Carlos Henrique Moreira Lima, que sempre me estimula a crescer científica e pessoalmente, pela paciência e compreensão reveladas ao longo destes anos.

Ao professor Rogério Machado, meu orientador, pela competência científica e acompanhamento do trabalho, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo destes anos de trabalho, assim como pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

Ao amigo René Rojas Rocca, pela competência científica, pelo inestimável apoio e pela disponibilidade sempre manifestada e pela amizade.

A Socorro Andrade e Michelle Vilanova, pela amizade, apoio prestado e convivência diária.

À Biblioteca Central da UFS, pelo valioso apoio na disponibilização de bibliografia.

Aos amigos do NPGFI, em especial ao pessoal da sala 7, que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando e incentivando.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram, para a realização desse trabalho.

RESUMO

As técnicas de caracterização de materiais, em especial a difratometria de raios X (DRX) e a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) tem se desenvolvido a passos largos desde a descoberta dos raios X no final do século XIX e da observação do fenômeno de difração dos raios X por cristais no início do século XX. Embora essas duas técnicas, de certa forma, sejam derivadas de um cenário comum, a interação dos raios X com a matéria, a espectroscopia de fluorescência de raios X teve um avanço, do ponto de vista quantitativo mais lento do que a difratometria de raios X. Isso levou a técnica de FRX a ser mais conhecida pela realização rápida de análises qualitativas do que quantitativas enquanto que técnica de DRX desde o final da década de 50 do último século já possuía os fundamentos do refinamento de estruturas, algo que atualmente nem é mais novidade. Todavia em meados da década de 80 do século passado houve um significativo aumento do interesse na técnica de FRX devido a possibilidade de tratamento numérico das equações de Sherman desenvolvidas em meados da década de 50 que forneciam o caminho matemático para a determinação quantitativa elemental através de uma análise teórica, praticamente eliminando a necessidade de padronização. Em razão disso diversos algoritmos foram sendo desenvolvidos ao longo das últimas décadas e no intuito de uma compreensão de como esse tipo de medida é possível, uma dissertação de mestrado foi defendida pela nossa equipe procurando explorar os conceitos envolvidos nessas análises. Em razão dos resultados serem promissores decidiu-se pela continuidade desse trabalho procurando-se uma implementação efetiva da metodologia desenvolvida para análise quantitativa de FRX via resolução numérica das equações de Sherman. Para tanto escolheu-se um conjunto de materiais para testes no intuito de validar uma nova versão do software IILXRF2012, cuja primeira versão foi objeto do desenvolvimento do trabalho de dissertação anterior.

ABSTRACT

The materials characterization techniques, especially the X-ray diffractometry (XRD) and the X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) has been well developed since the x-ray discovery at the end of XIX century, the x-ray diffraction phenomena by crystals at the beginning of XX century. Despite the two techniques derived from a common scenario, the quantitative X-ray fluorescence spectroscopy has been an advance more slowly, when compared to X-ray diffractometry. This lead the XRF to be more knowledge by quick and fast qualitative analyses. By other side XRD technique has the quantitative principles established since the 50 decade of the last century. Around the 80 decade a increase of the interest about the quantitative procedures was did due to the possibility of the numerical treatment of the Sherman equations. This lead to a minimize the need of a individual standards in XRF. Many algorithms was described in the scientific literature about the XRF and it was the main interest in these mastering degree development, because in later times was development an first software by the group with goal the understand so well the quantification methodologies involving in chemical analysis by XRF. This work has as the main subject the validation of a new version of the software IILXRF2012, which was subject of a later mastering in the research group.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
SUMÁRIO	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 OS RAIOS X	17
2.1.1 PRODUÇÃO DE RAIOS X.....	19
2.1.2 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA.....	23
2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	25
2.2.1 A LEI DE BRAGG	25
2.2.2 A INTENSIDADE DIFRATADA.....	27
2.2.3 MÉTODO RIETVELD	28
2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	28
2.3.1 MÉTODOS QUANTITATIVOS	28
2.3.2 MÉTODO DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS	31
2.3.2.1 INTENSIDADE DOS RAIOS X PRIMÁRIOS	31
2.3.2.2 INTENSIDADE DOS RAIOS X SECUNDÁRIOS (MATRIZ)	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 AMOSTRAGEM.....	39
3.1.1 AMOSTRAS MONITORAS	39
3.1.2 AMOSTRAS PARA VALIDAÇÃO.....	40

3.1.2.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
3.2	EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO	41
3.2.1	DIFRATÔMETRO DE RAIOS X.....	41
3.2.2	ESPECTROMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X.....	42
3.3	SOFTWARE DE ANÁLISE.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO POR DRX.....	49
4.1.1	DIFRATOGRAMAS DOS MATERIAIS “PUROS”	49
4.1.2	CONJUNTO 1	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO POR FRX	54
4.2.1	AMOSTRAS MONITORAS	54
4.2.1.1	BRSQ1N.....	54
4.2.1.2	BRSQ2NN	55
4.2.1.3	BRSQ3N.....	55
4.2.1.4	BRSTG2	56
4.2.1.5	SENSITIVIDADES	56
4.2.2	AMOSTRAS PARA TESTES DE VALIDAÇÃO	61
4.2.2.1	AMOSTRA 1B	61
4.2.2.2	AMOSTRA 2B	62
4.2.2.3	63
4.2.2.4	AMOSTRA 3B	63
4.2.2.5	AMOSTRA 4B	64
4.2.2.6	AMOSTRS 5B	65
4.2.2.7	AMOSTRA 6B	67
4.2.2.8	AMOSTRA 7B	68
4.2.2.9	AMOSTRA 8B	69
4.2.2.10	AMOSTRA 9B.....	69

4.3	VALIDAÇÃO DO SOFTWARE IILXRF	71
5	CONCLUSÕES.....	75
6	ANEXO	76
6.1.1	CONJUNTO 2	76
6.1.2	AMOSTRA 3	77
6.1.3	AMOSTRA 4	77
6.1.4	AMOSTRA 5	78
6.1.5	AMOSTRA 6	79
6.1.6	AMOSTRA 7	81
6.1.7	AMOSTRA 8	81
6.1.8	AMOSTRA 9	83
	BIBLIOGRAFIA	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Ampola de Crookes	17
FIGURA 2.2 Tubos de descarga utilizados por Röntgen.....	18
FIGURA 2.3 Radiografia da mão da esposa de Röntgen.....	19
Figura 2.4 Processos ocorridos durante a colisão eletrônica	20
FIGURA 2.5 Perfil de intensidade típico da radiação branca.	20
FIGURA 2.6 Radiação contínua e característica proveniente da excitação de um alvo de cobre (Cu)	21
FIGURA 2.7 Ilustração do processo de geração da radiação característica	22
FIGURA 2.8 Interação dos raios X com a matéria.	24
FIGURA 2.9 Ilustração dos processos Auger e Fotoelétrico	25
FIGURA 2.10. Esquema ilustrativo para obtenção da Lei de Bragg.	26
FIGURA 2.11 Esquerda: difratograma típico de um aço austenítico mostrado em várias escalas 2theta (tubos de raios X de Cr, Co, Cu e Mo). Direita: Estrutura cristalina do ferro.....	27
FIGURA 2.12 Panorama dos métodos de análise quantitativo por FRX.....	29
FIGURA 2.13 Exemplificação do efeito de intensificação (efeito matriz)	30
FIGURA 2.14 Esquema para dedução das intensidades primárias em FRX	32
FIGURA 2.15 Esquema para dedução das intensidades secundárias em FRX.....	34
FIGURA 3.1 Esquerda: Difrátômetro D8-Advance Serie DAVINCI. Direita: Geometria de trabalho [26]	42
FIGURA 3.2 Ilustração dos componentes de um tubo de raios X para DRX.	42
FIGURA 3.3 Esquerda: Espectrômetro de fluorescência de raios X S4-Pioneer. Direita: Ilustração dos componentes de um tubo de raios X para FRX [27]	43
FIGURA 3.4 Componentes da geometria de trabalho [27].....	43
FIGURA 3.5 Tela principal do programa IILXRF1.0	45
FIGURA 3.6 Detalhe da região de comandos	45
FIGURA 3.7 Detalhe do ambiente gráfico de análise.....	45
FIGURA 3.8 Detalhe do ambiente de informação sobre os intervalos de medida ...	46
FIGURA 3.9 Detalhe da tela Tabela periódica Iterativa.....	46
FIGURA 3.10 Tela do ambiente de quantificação	47
FIGURA 3.11 Planilha de seleção das linhas para quantificação	48

FIGURA 3.12	Detalhe do ambiente de ajuste de parâmetros	48
FIGURA 3.13	Detalhe do ambiente de visualização rápida de resultados	48
FIGURA 4.1	Refinamento para a Amostra de ácido bórico em pó	49
FIGURA 4.2	Refinamento para a Amostra de ácido bórico prensado	50
FIGURA 4.3	Refinamento para a Amostra de silvita	50
FIGURA 4.4	Refinamento para a Amostra de arcanita	51
FIGURA 4.5	Refinamento para a Amostra de barita	51
FIGURA 4.6	Refinamento para a Amostra de anatasio.....	52
FIGURA 4.7	Refinamento para a Amostra de periclásio	52
FIGURA 4.8	Refinamento para a Amostra 1	53
FIGURA 4.9	Refinamento para a Amostra 1B.....	53
FIGURA 4.10	Identificação elemental para a Amostra BRSQ1N	54
FIGURA 4.11	Identificação elemental para a Amostra BRSQ2NN	55
FIGURA 4.12	Identificação elemental para a Amostra BRSQN3	55
FIGURA 4.13	Identificação elemental para a Amostra BRSTRG2	56
FIGURA 4.14	Identificação elemental para a Amostra 1B	62
FIGURA 4.15	Determinação elemental para a Amostra 1B	62
FIGURA 4.16	Identificação elemental para a Amostra 2B	63
FIGURA 4.17	Determinação elemental para a Amostra 2B	63
FIGURA 4.18	Identificação elemental para a Amostra 3B	64
FIGURA 4.19	Determinação elemental para a Amostra 3B	64
FIGURA 4.20	Identificação elemental para a Amostra 4B	65
FIGURA 4.21	Determinação elemental para a Amostra 4B	65
FIGURA 4.22	Identificação elemental para a Amostra 5B	66
FIGURA 4.23	Determinação elemental para a Amostra 5B	66
FIGURA 4.24	Identificação elemental para a Amostra 6B	67
FIGURA 4.25	Determinação elemental para a Amostra 6B	67
FIGURA 4.26	Identificação elemental para a Amostra 7B	68
FIGURA 4.27	Determinação elemental para a Amostra 7B	68
FIGURA 4.28	Identificação elemental para a Amostra 8B	69
FIGURA 4.29	Determinação elemental para a Amostra 8B	69
FIGURA 4.30	Identificação elemental para a Amostra 9B	70
FIGURA 4.31	Determinação elemental para a Amostra 9B	70
FIGURA 6.1	Refinamento para a Amostra 2	76

FIGURA 6.2 Refinamento para a Amostra 2B.....	76
FIGURA 6.3 Refinamento para a Amostra 3	77
FIGURA 6.4 Refinamento para a Amostra 3B.....	77
FIGURA 6.5 Refinamento para a Amostra 4	78
FIGURA 6.6 Refinamento para a Amostra 4B.....	78
FIGURA 6.7 Refinamento para a Amostra 5	79
FIGURA 6.8 Refinamento para a Amostra 5B.....	79
FIGURA 6.9 Refinamento para a Amostra 6	80
FIGURA 6.10 Refinamento para a Amostra 6B.....	80
FIGURA 6.11 Refinamento para a Amostra 7	81
FIGURA 6.12 Refinamento para a Amostra 7B.....	81
FIGURA 6.13 Refinamento para a Amostra 8	82
FIGURA 6.14 Refinamento para a Amostra 8B.....	82
FIGURA 6.15 Refinamento para a Amostra 9	83
FIGURA 6.16 Refinamento para a Amostra 9B.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 Correspondência entre as notações Siegbahn e IUPAC	22
TABELA 3.1 Composição química informada para as amostras monitoras	39
TABELA 3.2 Relação das misturas para a formação das amostras (referencias)....	40
TABELA 3.3 Relação das misturas para a formação das amostras (prensadas).....	41
TABELA 3.4 Lista dos principais cristais analisadores disponíveis [27].	43
TABELA 4.1 Sensitividades das linhas analíticas escolhidas	56
TABELA 4.2 Comparações para a Amostra 1B	71
TABELA 4.3 Comparações para a Amostra 2B	71
TABELA 4.4 Comparações para a Amostra 3B	72
TABELA 4.5 Comparações para a Amostra 4B	72
TABELA 4.6 Comparações para a Amostra 5B	72
TABELA 4.7 Comparações para a Amostra 6B	73
TABELA 4.8 Comparações para a Amostra 7B	73
TABELA 4.9 Comparações para a Amostra 8B	74
TABELA 4.10 Comparações para a Amostra 9B	74

1 INTRODUÇÃO

Em 1955 o matemático Sherman [1], publica pela primeira vez as equações que relacionam a concentração elemental (fração em peso de elementos químicos) às respectivas intensidades fluorescentes num cenário cuja fonte de excitação é um feixe de raios X.

Em 1966 Shiraiwa e Fujino [2], pesquisadores da SUMITOMO METALS reanalisam as deduções de Sherman, corrigem os termos das intensidades fluorescentes secundárias e terciárias e juntamente com Criss e Birks [3], formam a base fundamental para a análise quantitativa elemental via técnica de fluorescência de raios X. A descoberta dos raios X por Röntgen [4] e a descrição detalhada dos termos X por Siegbahn [5] tornam-se assim um poderoso instrumento de análise de materiais a nível quantitativo. No período dessas primeiras equações a técnica de difratometria de raios X já estava bem estabelecida permitindo a idealização de instrumentos que obtivessem resolução espectral suficiente para identificação elemental.

Durante esse mesmo período surge o chamado Método dos Parâmetros Fundamentais (MPF) cujo princípio é justamente a determinação das intensidades fluorescentes teoricamente sem o uso de padrões [3]. Embora essas equações já tivessem estabelecido a relação das concentrações com as intensidades, lacunas no conhecimento preciso de valores fundamentais tais como os rendimentos fluorescentes para diversos estados energéticos dos átomos, razões de salto nas arestas de absorção, probabilidades de transição entre níveis, etc., não permitiram a implementação dessa metodologia durante um longo tempo. Por volta da década de 80/90 com bancos de dados mais precisos [6,7,8,9,10,11] tornou-se possível a implementação mais eficiente, tanto que atualmente não deve haver um software de análise via FRX de empresas do ramo sem contar com a análise quantitativa via MPF. Atualmente uma das grandes utilizações da FRX situa-se na análise arqueológica, dentre outras até análise de tamanho de partículas. [12,13]

Todavia a análise quantitativa propriamente dita, a que se presta à certificação não é realizada somente via MPF, pois os valores tabelados ainda não dispõem da precisão necessária, além disso, as equações não consideram influências terciárias e/ou superiores, pois como Shiraiwa e Fujino [2] afirmaram, as equações

são tratadas com ênfase nos primeiros e segundos termos (fluorescência primária e fluorescência secundária), no que esses autores declaram conter 95% das intensidades a serem registradas, restando apenas em torno de 5% para efeitos de ordem superior. Considerando as incertezas nos diversos parâmetros e nos próprios métodos de avaliação das intensidades essa fração de 5% se torna parte das incertezas gerais do método

Considerando o cenário apresentado anteriormente nota-se que há lacunas a serem preenchidas:

- a. Uma generalização das equações a fim de contemplarem todas as demais ordens;
- b. Identificação mais precisa da influência das fluorescências de ordem superiores a terceira;
- c. Validação continuada dos valores tabelados dos parâmetros fundamentais.
- d. Embora procedimentos de mínimos quadrados não lineares estejam bem estabelecidos para uso na resolução numérica das equações do MPF, o desenvolvimento de pacotes específicos para tratamento de dados de DRX e de FRX está sempre em evolução a exemplo do pacote IILCODE [14] e precisam ser continuamente melhorados.

Nesse aspecto esse trabalho visa contribuir com os estudos dessa metodologia.

1.1 OBJETIVOS

→ Compreender a Análise Quantitativa em FRX por meio do Método de Parâmetros Fundamentais;

→Aplicar a metodologia desenvolvida às amostras de composição desconhecida e avaliar o grau de concordância com análises pré-estabelecidas.

→Dar continuidade ao desenvolvimento do software IILXRF2012.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 OS RAIOS X

Ao final do século XIX, muitos trabalhos experimentais estavam sendo realizados com tubos de vidro evacuados, com dois eletrodos, chamados na época de tubos ou ampolas de Crookes *FIGURA 2.1* e hoje denominados de tubos de raios catódicos.

Quando um gás é colocado dentro do tubo de Crookes e neste é aplicada uma, suficientemente alta, diferença de potencial ocorrem descargas elétricas dentro do mesmo produzindo uma intensa iluminação do gás, quando a pressão dentro do tubo diminui é possível observar que gradualmente a iluminação dentro do mesmo também diminui chegando ao ponto de ser visível apenas uma sombra se propagando em linha reta até a parede do tubo, são os chamados Raios Catódicos.



FIGURA 2.1 Ampola de Crookes

O engenheiro e físico Wilhelm Conrad Röntgen, nascido em Lennep, província do Reno, atual Alemanha, no ano de 1845, interessou-se pelas pesquisas que estavam sendo realizadas com os tubos de raios catódicos por outros pesquisadores e em outubro de 1895 resolveu repetir alguns experimentos de Philipp Lenard, “Eu estava interessado há muito tempo no problema dos raios catódicos em tubos de vácuo, estudados por Hertz e Lenard. Eu havia seguido suas pesquisas e as de outros com grande interesse e decidira que logo que tivesse tempo faria algumas pesquisas próprias. Encontrei tempo no final do último mês de outubro. Eu já estava trabalhando há alguns dias quando descobri algo novo” [15]

No dia 8 de novembro de 1895, Röntgen observou pela primeira vez os raios X, ele estava trabalhando com um tubo de Hittorf, mostrado na *FIGURA 2.2*, tubo que consistia num envoltório de vidro no formato de pêra com dois eletrodos

dispostos perpendicularmente, e não com o tubo de Lenard, com janela de alumínio. O tubo estava totalmente coberto por uma blindagem de papelão preto, ao passar uma corrente pelo tubo Röntgen observou que um pedaço de papel pintado com platino-cianeto de bário que estava sobre a mesa fluorescia. As propriedades de tal radiação se assemelhavam às propriedades da luz, entretanto, não poderia ser já que o vidro estava blindado. Logo após ele notou uma linha preta perpendicular ao papel e supôs inicialmente que se tratava de um novo tipo de luz visível [15]. Por não saber muito sobre a radiação que acabara de descobrir a chamou de Raios X.

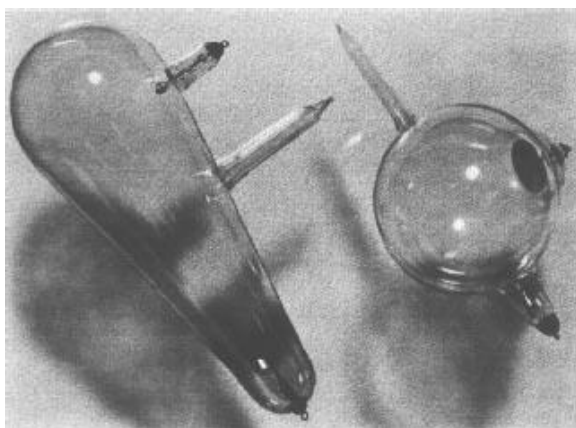


FIGURA 2.2 Tubos de descarga utilizados por Röntgen

“Tendo descoberto a existência de um novo tipo de raios, é claro que comecei a investigar o que eles fariam. ” [15]. Após a descoberta, Röntgen fez diversos testes e repetiu por várias vezes o experimento com o tubo, a fim de ter certeza de que se tratava de algo realmente novo. Rapidamente as propriedades dos raios X foram sendo descobertas, sua propagação em linha reta, a alta capacidade de penetração, sua indiferença a campos magnéticos, a capacidade de impressionar chapas fotográficas. Além disso, os raios X não podiam ser refletidos ou refratados.

Em dezembro de 1895, Röntgen, sentindo-se seguro quanto à sua descoberta, redigiu o seu primeiro artigo. Neste mesmo mês, levou o manuscrito ao Presidente da Sociedade Física Médica de Würzburg e o convenceu a publicar seu artigo, sem seguir as normas de tal Sociedade. Antes que a revista fosse de fato publicada, Röntgen conseguiu que a gráfica imprimisse um determinado número de separatas. No dia 1º de janeiro de 1896, ele já estava a enviar dezenas de separatas pelos correios e, junto das mesmas, algumas radiografias de diversos

objetos, incluindo a radiografia da mão de sua esposa, vista na FIGURA 2.3.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que apresentam as propriedades típicas de ondas transversais, como polarização, reflexão, refração, interferência e difração. Por possuírem alta energia, os raios X apresentam comprimento de onda da ordem de aproximadamente, $1,0 \text{ \AA}$ e frequência da ordem de 10^{16} Hz . Das vantagens tiradas das notáveis propriedades dos raios X, a medicina fez grande uso das mesmas, onde este é utilizado para o estudo dos tecidos do corpo humano.



FIGURA 2.3 Radiografia da mão da esposa de Röntgen

2.1.1 PRODUÇÃO DE RAIOS X

Os raios X podem ser produzidos quando um feixe de elétrons, de energia considerável, gerados no cátodo do tubo de raios catódicos, colide com um alvo metálico, o ânodo Figura 2.4. Estes elétrons emitidos pelo cátodo são acelerados até atingirem uma grande velocidade. Em consequência do impacto com o ânodo, o feixe é rapidamente desacelerado, e uma parte da sua energia cinética é emitida sob a forma de um espectro contínuo de raios X FIGURA 2.5

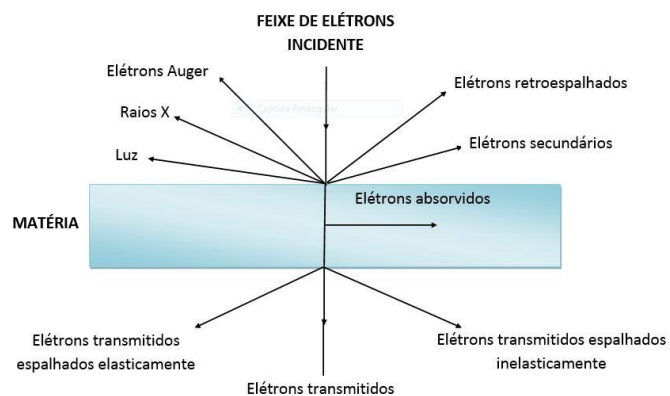


Figura 2.4 Processos ocorridos durante a colisão eletrônica

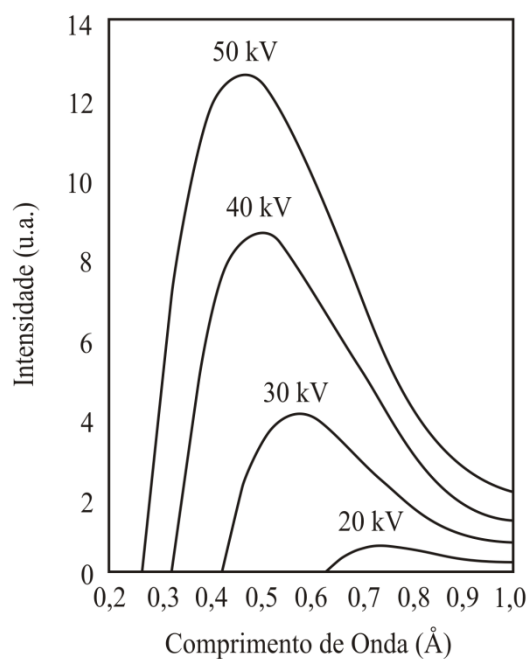


FIGURA 2.5 Perfil de intensidade típico da radiação branca.

Quando um elemento é bombardeado por elétrons, tem-se um espectro semelhante ao da FIGURA 2.6. A figura mostra as principais características de um espectro que seria obtido a partir de um tubo de raios X de cobre, operado a 8,5kV, 25kV e 50kV, respectivamente. [16]

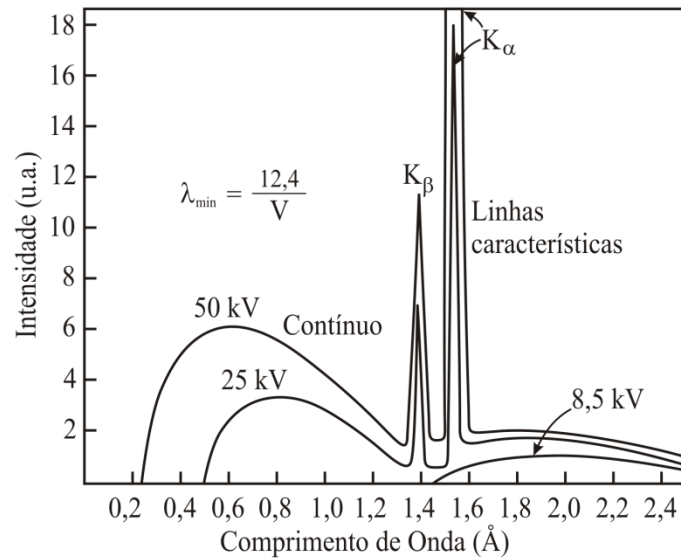


FIGURA 2.6 Radiação contínua e característica proveniente da excitação de um alvo de cobre (Cu) .

Através da figura acima podemos observar que o espectro é constituído de uma larga faixa da radiação contínua ou radiação branca e outra na qual os comprimentos de onda são discretos e tem intensidades variáveis.

A radiação branca é produzida quando os elétrons altamente energéticos que colidem no alvo metálico são desacelerados. O espectro contínuo de raios X é caracterizado por um comprimento de onda, λ_{\min} , que por sua vez está relacionado com o potencial V de aceleração máximo dos elétrons. Assim como segue a equação 2.1.

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{V} = \frac{12,398}{V} \quad 2.1$$

A distribuição da intensidade espalhada em função do comprimento de onda da radiação branca pode ser expressa quantitativamente por meio da fórmula de Kramers, equação 2.2.

$$I_{(\lambda)}d\lambda = \frac{KiZ(\lambda_{\min} - 1)}{\lambda^2} d\lambda \quad 2.2$$

Onde a intensidade I_{λ} de um alvo infinitamente espesso de um número

atômico Z é relacionada com a corrente aplicada i e K é uma constante.

Quando um feixe de fótons interage com um determinado material faz com que os elétrons desse material, principalmente os das camadas atômicas mais internas, absorvam seus fótons – desde que estes possuam energia suficiente para excitá-los – dessa forma, quando o átomo retorna a seu estado fundamental emite fótons de energia igual à diferença energética entre dois níveis atômicos, [17] denominada radiação característica FIGURA 2.7, com comprimento de onda dado pela equação 2.3:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad 2.3$$

Onde E corresponde à diferença de energia entre os estados quânticos, inicial e final.

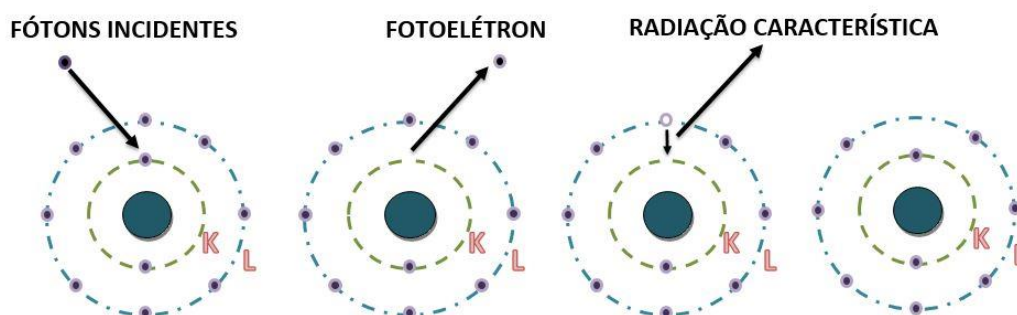


FIGURA 2.7 Ilustração do processo de geração da radiação característica

Cada elemento que compõe uma amostra produz uma série de linhas características correspondentes aos mesmos. Em espectrometria de raios X, a maior parte do trabalho de análise é realizada usando os comprimentos de onda da série K ou L. A série M pode, no entanto, também ser especialmente útil na medição de números atômicos mais elevados. [16]

TABELA 2. Correspondência entre as notações Siegbahn e IUPAC .

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
----------	-------	----------	-------	----------	-------

$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3
$K\beta_2^I$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-M_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3
$K\beta_2^{II}$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_3-N_5	$L\gamma'_4$	L_1-O_2
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_3	$L\gamma_5$	L_2-N_1
$K\beta_4^I$	$K-N_5$	$L\beta_5$	L_1-M_2	$L\gamma_6$	L_2-O_4
$K\beta_4^{II}$	$K-N_4$	$L\beta_6$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_8$	L_2-O_1
$K\beta_{4x}$	$K-N_4$	$L\beta_7$	L_3-N_1	$L\gamma'_8$	$L_2-N_{6,7}$
$K\beta_5^I$	$K-M_5$	$L\beta_8$	$L_3-N_{6,7}$	$L\eta$	L_2-M_1
$K\beta_5^{II}$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	L_I	L_3-M_1
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	L_S	L_3-M_2
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4	L_t	L_3-M_3
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3	L_u	$L_3-N_{6,7}$
				L_v	$L_2-N_{6,7}$

Na década de 1920 Siegbahn propôs um sistema de nomenclatura para tais linhas observadas, o sistema de Siegbahn, $K\alpha_1$ ($2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$) ou $K\alpha_2$ ($2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) abordou problemas de nomenclatura espectroscópica e sugeriu um sistema de nomenclatura alternativa, sistema referido como a notação da IUPAC, $[16]K-L_3$ ($2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$) ou $K-L_2$ ($2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$). Na TABELA 2. Correspondência entre as notações Siegbahn e IUPAC . Vemos a correspondência entre as notações de Siegbahn e IUPAC.

2.1.2 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA

Quando um feixe de raios X incide sobre um material, FIGURA 2.8; FIGURA 2.7 vários processos podem acontecer, dentre eles podemos citar o espalhamento

elástico e inelástico e ainda fenômenos como o efeito fotoelétrico e a emissão de elétrons Auger.

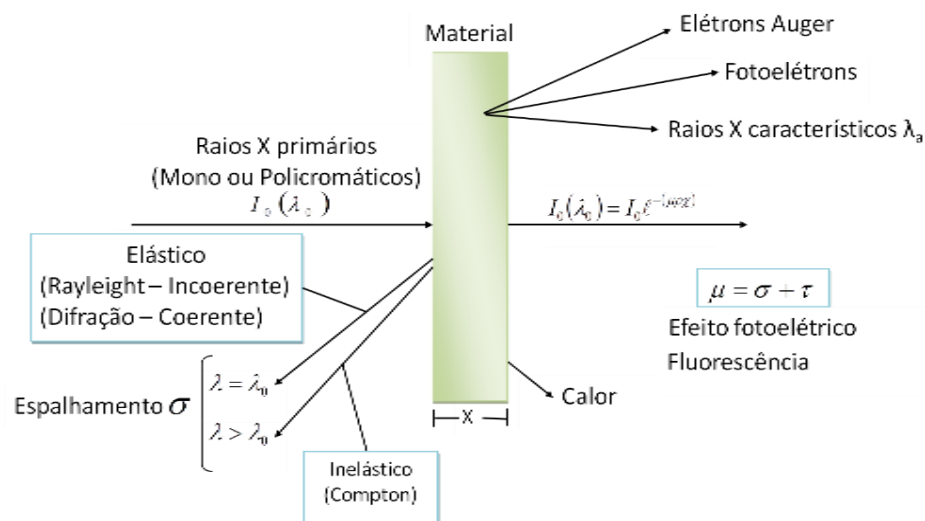


FIGURA 2.8 Interação dos raios X com a matéria.

Como descrito anteriormente, quando um elétron é atingido por fótons e estes tem energia maior que a energia da aresta de absorção do elétron, é possível que esse último absorva a energia do fóton e seja ejetado de seu nível atômico, deixando ali uma vacância a ser preenchida por um elétron de uma das camadas superiores. A energia do fotoelétron ejetado é igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do elétron em sua camada, como mostra a FIGURA 2.9, esse fenômeno é chamado de efeito fotoelétrico.

O efeito Auger consiste em um rearranjo dos elétrons de um átomo que não resulta na emissão de fótons de raios X, mas na emissão de outro fotoelétron do átomo e estes são chamados de elétrons Auger, FIGURA 2.9.

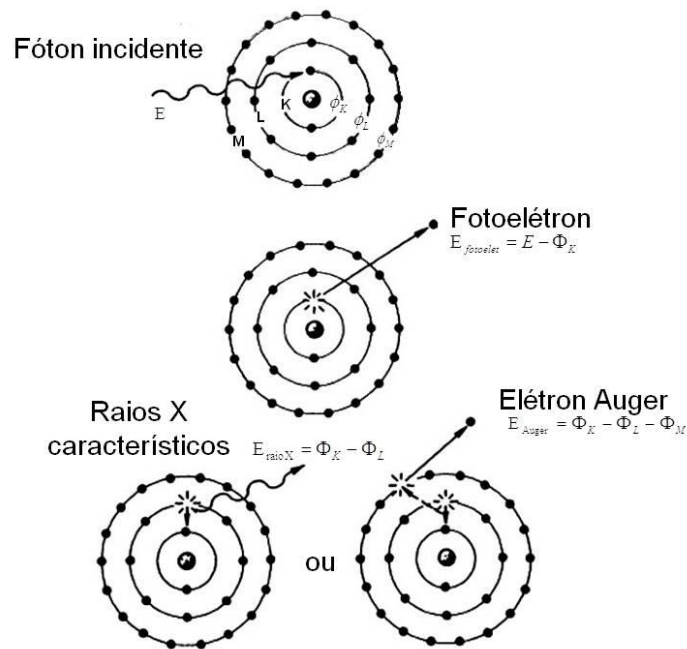


FIGURA 2.9 Ilustração dos processos Auger e Fotoelétrico

2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

2.2.1 A LEI DE BRAGG

O fenômeno de difração é resultante da interação construtiva de um feixe de raios X com a estrutura ordenada de um material. Esse tipo de estrutura ordenada e organizada é denominado de cristal. Conforme a FIGURA 2.10 é possível demonstrar a Lei de Bragg, a lei fundamental da difração de raios X em cristais:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 2.4$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de difração de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n a ordem de difração.

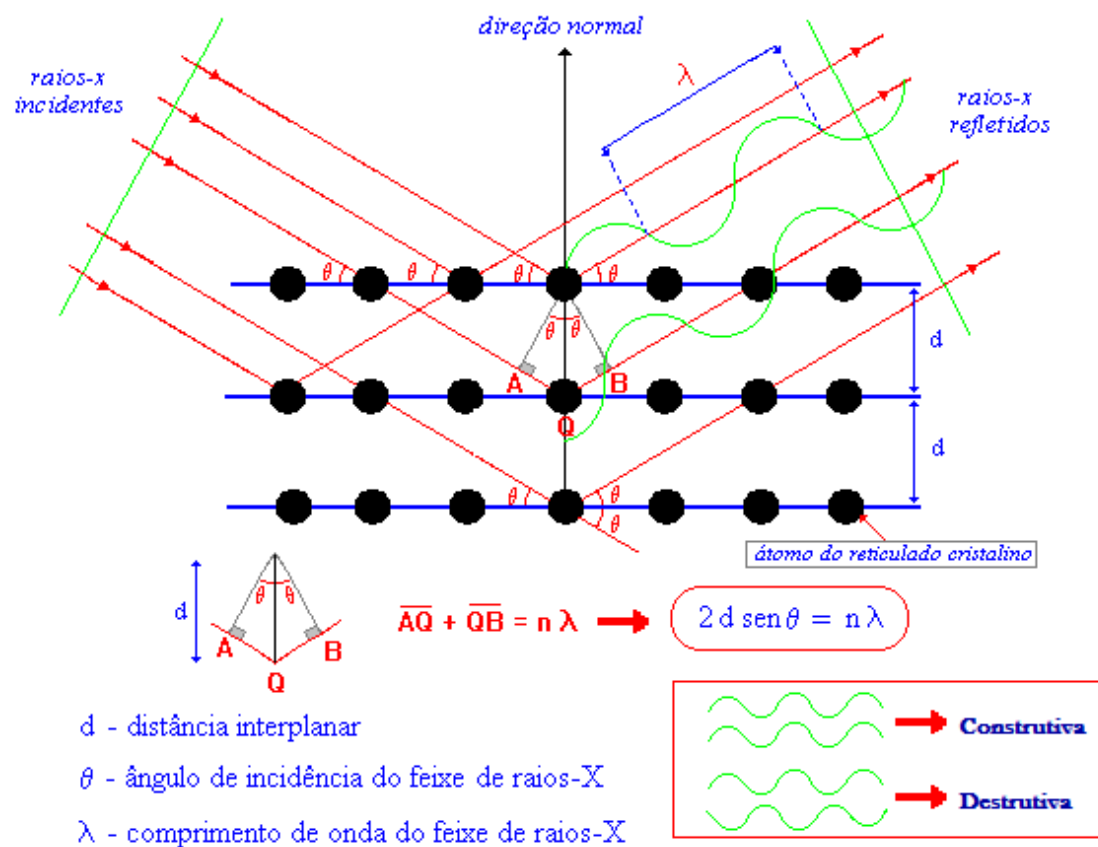


FIGURA 2.10. Esquema ilustrativo para obtenção da Lei de Bragg.

Para obtenção do fenômeno de difração utilizam-se tubos de raios X os quais são utilizados em equipamentos denominados difratômetros de raios X, onde um feixe de raios X é colimado na direção da amostra e o fenômeno de difração é registrado por um detector (geralmente do tipo cintilador) acoplado ao braço 2θ do equipamento. Como resultado, obtemos uma imagem indireta da rede cristalina chamada difratograma FIGURA 2.11

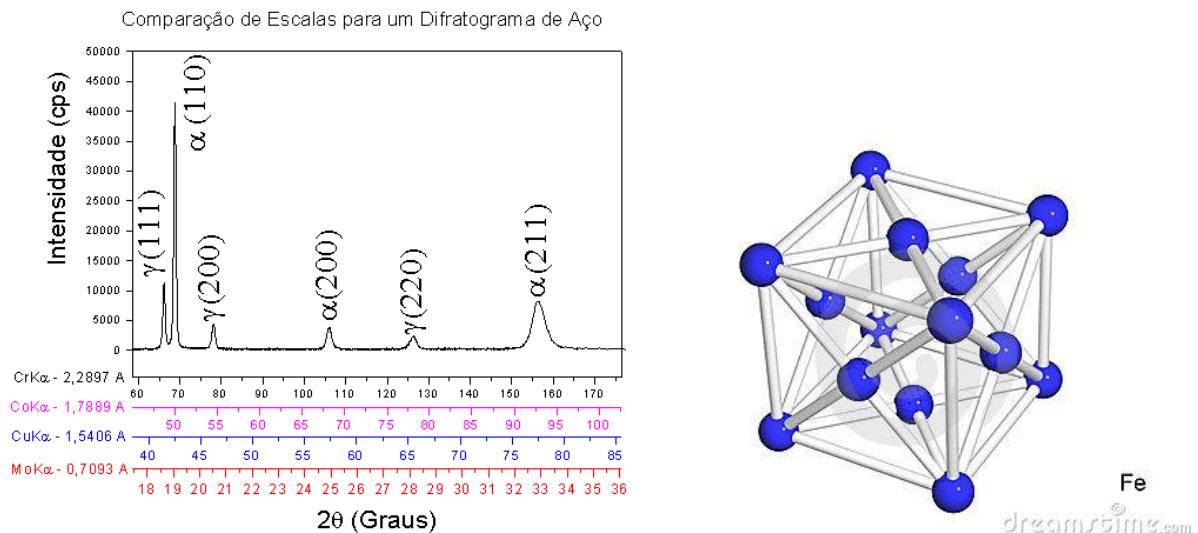


FIGURA 2.11 Esquerda: difratograma típico de um aço austenítico mostrado em várias escalas 2theta (tubos de raios X de Cr, Co, Cu e Mo). Direita: Estrutura cristalina do ferro.

2.2.2 A INTENSIDADE DIFRATADA

Cada linha de difração é caracterizada por sua intensidade e pela posição num difratograma. Enquanto a posição informa basicamente o tipo de rede cristalina associada (cúbica, hexagonal, romboédrica, ortorrômbica, tetragonal, monoclinica ou triclica) e alguns efeitos microestruturais como presença de estados de tensão e/ou deformação, a intensidade, seja medida simplesmente pela altura do pico ou pela área debaixo do mesmo traz informações de como o arranjo atômico se encontra, basicamente as posições atômicas e possíveis vibrações de origem térmica. Dessa forma o conhecimento do valor da intensidade de cada pico leva a determinações importantes como, por exemplo, a fração em massa de cada composto presente numa amostra. A expressão para a intensidade difratada de um pico por uma amostra contendo várias fases, cuja mistura se encontra totalmente aleatória do ponto de vista de orientação e com tamanho de cristalito da ordem de décimos de micrometros é:

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi R} \right) \left(\frac{\mu_0 e^2}{4 \pi m_e} \right)^2 \frac{1}{v_c^2} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} p_{hkl} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{e^{-2M}}{2 \mu_s} \quad 2.5$$

Onde cada fator contribui como um parâmetro fundamental para as análises.

2.2.3 MÉTODO RIETVELD

A expressão 2.5 é a base de um conhecido método de refinamento chamado refinamento Rietveld. A diferença encontra-se na forma como se apresenta essa expressão para o caso geral:

$$I(2\theta, \alpha, \chi, \varphi; \lambda) = I_B(2\theta, \alpha, \chi, \varphi) + s \sum_{j=1}^L \lambda_j^3 \sum_{n=1}^N \frac{f_{w;n}}{\rho_{c;n} v_{c;n}^2} \sum_{h=1}^{H_n} |F_{h;n}^T(\lambda_j)| m_{h;n} p_{h;n}(\chi, \varphi) (LPA)_{h;n}(\alpha, \chi, \varphi; M) G_j(2\theta, \alpha, \chi, \varphi, 2\theta_{h;n}; \lambda_j) \quad 2.6$$

No caso acima uma função G, chamada de função perfil simula a forma do pico de difração, em geral uma convolução entre os perfis Gauss e Lorentz.

2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

2.3.1 MÉTODOS QUANTITATIVOS

Através da espectrometria em fluorescência de raios X (XRF), é possível analisar qualitativamente e quantitativamente elementos com alta e baixa concentração e até mesmo elementos traço, ou seja, elementos presentes em amostras na ordem de PPM. Em diversos tipos de amostras como metais, ligas, vidros, cimentos, minerais, rochas, minérios, polímeros assim como materiais ambientais e biológicos é possível tais análises. As medições em fluorescência de raios X têm caráter não destrutivo e graças a isso a espectrometria em XRF é bastante empregada em análises de obras de arte, museus e materiais arqueológicos como: manuscritos, pinturas, ícones, cerâmicas, moedas etc. Além disso, a espectrometria em XRF é utilizada para a determinação da espessura e composição de vários materiais tais como: semicondutores, eletrônicos, dispositivos

de célula solar, etc.; na indústria eletrônica e em outros ramos da tecnologia [18]. Na análise quantitativa por XRF, segundo os autores citados, as intensidades fluorescentes medidas são convertidas na concentração dos analitos, elementos presentes nas amostras analisadas, os quais se desejam conhecer. Este assunto se torna bastante complexo; uma vez que as intensidades características medidas dependem tanto da concentração do analito, que se almeja analisar, como também das concentrações de todos os elementos presentes na matriz amostral. Dependem ainda do tipo da amostra (sólida, líquida ou amostra porosa etc.), dos métodos de preparação de amostras, da forma e espessura da amostra analisada e das condições de medição como: a configuração geométrica do espectrômetro, superfície irradiada, fluxo e distribuição espectral da radiação do feixe excitante e da eficiência do detector [18].

Na prática, o objetivo central da análise quantitativa por FRX é o de determinar a concentração dos elementos presentes em amostras, cuja composição se deseja conhecer, a partir das intensidades características medidas (ou raios X fluorescentes emitidos). Neste sentido vários métodos têm sido propostos.

Na figura abaixo temos uma ilustração dos principais métodos e suas subdivisões, utilizados na análise quantitativa em espectrometria por FRX

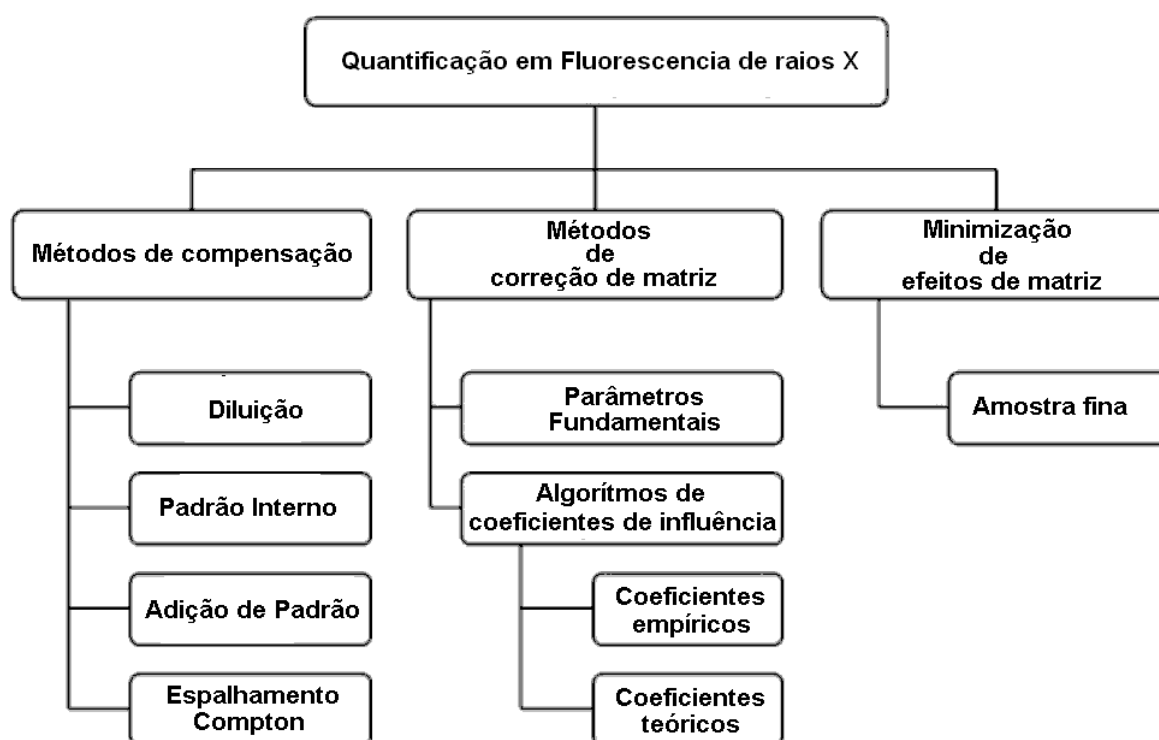


FIGURA 2.12 Panorama dos métodos de análise quantitativo por FRX.

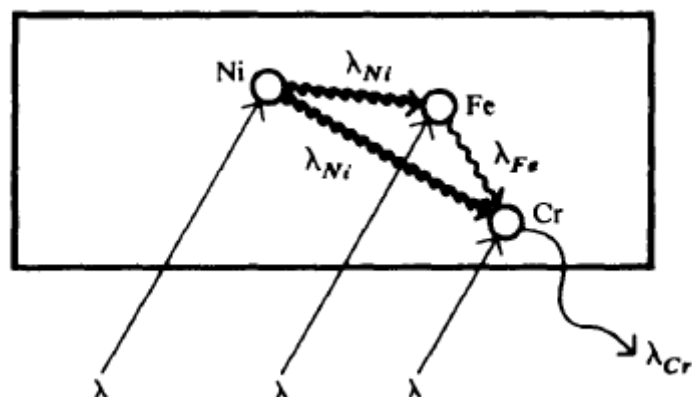


FIGURA 2.13 Exemplificação do efeito de intensificação (efeito matriz)

Segundo Sitko [18] os métodos de compensação exigem uma preparação especial de amostras e através destes, somente um ou poucos elementos podem ter suas concentrações determinadas. Tais métodos minimizam as variações nos efeitos de matriz, que são decorrentes das variações nas composições amostrais.

Os métodos de correção de matriz, que são “O Método de Parâmetros Fundamentais” e o da “Influência dos Coeficientes Teóricos”, fundamentais para a correção dos efeitos de intensificação e de absorção de matriz, se tornaram mais populares na análise quantitativa por FRX que os métodos de compensação. Isso se deve ao fato de haver um crescente desenvolvimento do poder de cálculos dos computadores. Esses métodos matemáticos foram fundamentados nas equações desenvolvidas por Jacob Sherman no ano de 1955 [19] e aperfeiçoadas por Shiraiwa e Fujino em 1966 [20], estes introduziram nas formulas de Sherman o fator $\frac{1}{2}$, como fator de correção para o cálculo das intensidades de fluorescência

secundária e o fator de $\frac{1}{4}$, para a correção da formula usada no cálculo das intensidades de fluorescência terciária. Essas equações relacionam as intensidades características medidas (ou fluorescentes) nos espectrômetros de FRX, com as concentrações (frações de massa.) dos elementos presentes em amostras de composição química conhecida. Devido á presença dos efeitos de intensificação e de absorção de matriz, resultantes de variações nas composições amostrais, a relação entre as intensidades características das linhas espectrais emitidas por cada elemento componente e sua concentração é não linear [10]. Tal aspecto dificulta

bastante a análise quantitativa por FRX, uma vez que na prática, ambos os métodos de correção de matriz citados acima, usam processos iterativos (procedimentos numéricos) no cálculo da composição da amostra. Isso decorre do fato de as equações de Sherman não serem inversíveis algebricamente; ou seja, não se pode obter expressões algébricas explícitas, onde as concentrações de uma amostra de composição desconhecida sejam calculadas como função das intensidades características emitidas por seus elementos.

Conforme nos mostra o fluxograma acima, FIGURA 2.13, os métodos de correção de matriz são divididos em dois grupos principais. Sejam eles:

1. Algoritmos da Influência dos Coeficientes.
2. Método de Parâmetros Fundamentais

Os Algoritmos da Influência dos Coeficientes são baseados no conceito de influência dos coeficientes proposto por Lachance Traill em 1966.

Segundo Sitko e Rousseau [18,21,22], a influência dos coeficientes pode ser calculada teoricamente a partir das equações de Sherman ou através de medidas experimentais; e desse modo os algoritmos são geralmente classificados em algoritmos da influência dos coeficientes teóricos e dos coeficientes empíricos. Estes algoritmos, em sua maioria são deduzidos a partir das equações de Sherman e assim como o método de parâmetros fundamentais, cujo estudo e aprofundamento, são os objetivos deste trabalho, buscam por meio de diversas iterações determinar as concentrações dos elementos presentes numa amostra como função das intensidades características calculadas teoricamente e dos diversos parâmetros fundamentais (coeficientes de absorção de massa, rendimento fluorescentes e fator salto de absorção (Jump) e instrumentais como a distribuição espectral do tubo de raios X.

2.3.2 MÉTODO DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

2.3.2.1 INTENSIDADE DOS RAIOS X PRIMÁRIOS

As intensidades fluorescentes correspondem justamente aos raios X característicos que são emitidos a partir de determinado elemento i (analito) da matriz amostral, excitado por raios X provenientes de um tubo de raios X (fonte primária). Como explicado anteriormente, esses raios X ao incidirem sobre um

elemento da amostra com energia superior à de sua aresta de absorção, provoca neste, transições eletrônicas nos níveis mais internos (geralmente K, L e M), ocasionadas pela produção de vacâncias nestes níveis, resultando assim na emissão de radiação característica (fenômeno da fluorescência de raios X). Se os raios X característicos forem emitidos pelo elemento i excitado pelos raios X proveniente diretamente do tubo, então os raios X são ditos primários.

Na derivação de formulas teóricas para o cálculo das intensidades fluorescentes, geralmente se assume que a radiação atinge em algum ângulo incidente Φ com a superfície, uma amostra plana, densa e homogênea, e que a radiação característica saia em algum ângulo ψ , como mostrado no esquema da figura abaixo adaptada de Shiraiwa e Fujino [2].

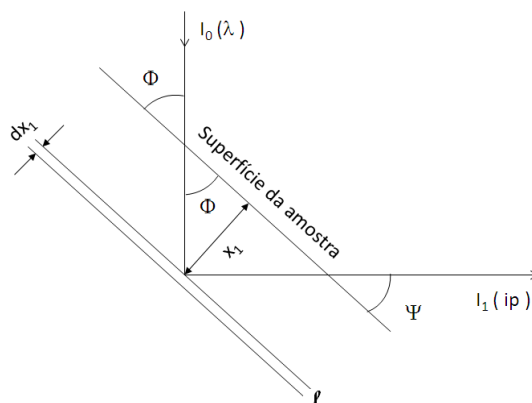


FIGURA 2.14 Esquema para dedução das intensidades primárias em FRX

Segundo o esquema acima, os raios X incidentes ao penetrarem na amostra sofrem atenuação, devido à absorção parcial pelos átomos do meio [23], de tal modo que a fração dos raios X que atingem a fatia L de espessura dx_1 situada à profundidade x_1 é:

$$I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\mu(\lambda)x_1}{\sin \varphi}\right) \quad 2.7$$

Ao sofrer interação com a fração do feixe de raios X incidentes, algum elemento presente em um volume unitário da fatia L e que tenha aresta de absorção para o nível K inferior à energia do feixe, é excitado e passa a emitir raios X fluorescentes cuja intensidade é dada pela fórmula abaixo [2]

$$\rho Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\mu(\lambda)x_1}{\sin \varphi}\right) \quad 2.8$$

onde, ρ é a densidade da amostra e o fator

$$Q_{ip}(\lambda) = \frac{\mu}{\rho}(\lambda) W_i K_i \omega_i R_p^i \quad 2.9$$

é a probabilidade de emissão dos raios X fluorescentes; isto é das p-linhas do elemento i. Sendo $\frac{\mu}{\rho}(\lambda)$ o coeficiente de absorção mássico do elemento i, W_i a fração em massa do elemento i, K_i o salto de absorção, ω_i o rendimento fluorescente e R_p^i a probabilidade os elétrons de uma camada superior virem a ocupar a vacância deixada em uma camada inferior.

Ao saírem da amostra estes raios X sofrem nova atenuação com fator atenuante de $\exp[-\mu(ip)z/\sin \psi]$. Considerando a espessura da amostra como sendo infinita, veremos que a intensidade dos raios X fluorescentes primários será dada pela expressão seguinte:

$$\exp\left(-\frac{\mu(ip)x_i}{\sin \psi}\right) \quad 2.10$$

Portanto, como resultado, a fim de obter a intensidade total primaria, basta realizar a integração nos limites especificados, ou seja:

$$I_1(ip) = \int_{\lambda_m}^{\lambda_e^i} \int_{x_1=0}^{\infty} I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\mu(\lambda)x_1}{\sin \varphi}\right) \rho Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\mu(ip)x_1}{\sin \psi}\right) \frac{dx_1}{\sin \psi} d\lambda \quad 2.11$$

Onde λ_m representa o comprimento de onda mínimo dos raios X contínuos incidentes (comprimento de onda mínimo da radiação branca proveniente dos átomos de um alvo do tubo de raios X) e λ_e^i é o comprimento de onda da aresta de absorção do elemento i.

Ou seja, a intensidade primaria total fica expressa por:

$$I_1(ip) = \frac{1}{\sin \psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \frac{Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda)}{\frac{1}{\sin \varphi} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)(\lambda) + \frac{1}{\sin \psi} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)(ip)} d\lambda \quad 2.12$$

2.3.2.2 INTENSIDADE DOS RAIOS X SECUNDÁRIOS (MATRIZ)

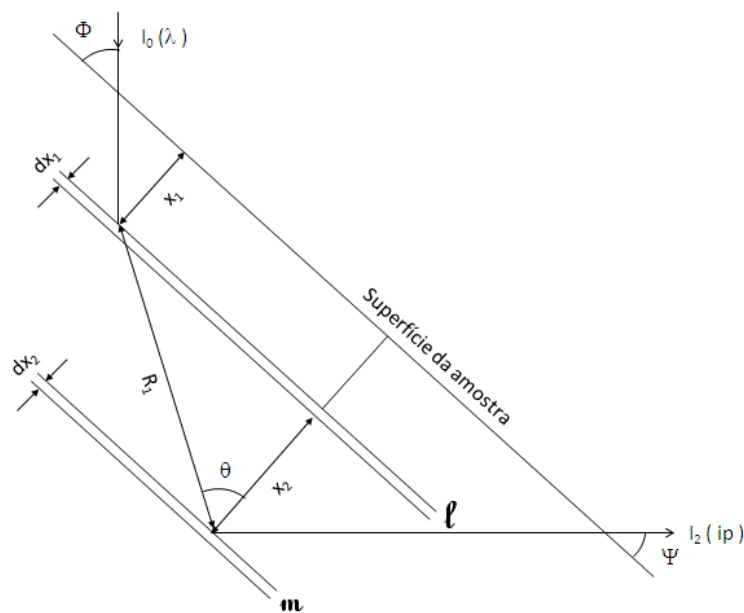


FIGURA 2.15 Esquema para dedução das intensidades secundárias em FRX

O esquema da FIGURA 2.15 mostra uma amostra sendo irradiada por raios X vindos de um tubo de raios X. Nele, os raios X emitidos a partir da fatia L (intensidade fluorescente primária) atingem a fatia M de espessura dx_2 , situado à profundidade x_2 , excitando o elemento i. A intensidade dos raios X fluorescentes secundários que saem da amostra podem ser igualmente determinados seguindo-se os passos apresentados no tópico anterior.

Considerando agora ambas as interações podemos escrever:

$$I_2(ip) = \sum_{jq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{x_1=0}^{\infty} \int_{x_2=0}^{\infty} I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{\mu(\lambda)x_1}{\sin \varphi}\right) \rho Q_{jq}(\lambda) \exp[-\mu(jq)R_1] \frac{2\pi r_1}{4\pi R_1^2} dr_1 dx_1 \rho Q_{iq}(jq) \exp\left(-\frac{\mu(ip)x_2}{\sin \psi}\right) \frac{dx_2}{\sin \psi} d\lambda \quad 2.13$$

Onde R_1 é o comprimento do caminho que os raios X percorrem desde a camada l até a m ; a expressão $\exp[-\mu(jq)R_1]$ representa a atenuação que os raios X fluorescentes primários sofrem ao longo do caminho R_1 , o termo $\frac{1}{4\pi R_1^2}$ é introduzido pela divergência dos raios X fluorescentes primários sobre todo ângulo sólido.

Portanto, as equações para o cálculo de $I_2(ip)$ e $I_1(ip)$ constituem a base da maior parte dos métodos matemáticos para a correção dos efeitos de matriz, cuja aplicação na determinação da composição de uma amostra e correção dos efeitos de matriz (absorção e intensificação) será dada ênfase neste trabalho.

Finalmente a expressão para a intensidade fluorescente secundária é dada por:

$$I_2(ip) = \frac{1}{2\sin \psi} \sum_{jq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \frac{Q_{jq}(\lambda) Q_{ip}(jq) I_o(\lambda)}{\frac{1}{\sin \varphi} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda) + \frac{1}{\sin \psi} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)(ip)} \left[\frac{\frac{\sin \varphi}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda)} \ln \left(1 + \frac{1}{\sin \varphi} \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(jq)} \right) + \frac{\frac{\sin \psi}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(ip)} \ln \left(1 + \frac{1}{\sin \psi} \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(ip)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(jq)} \right)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(jq)} \right] d\lambda \quad 2.14$$

Em suma o método de parâmetros fundamentais MPF é um método matemático de correção de matriz que relaciona as intensidades fluorescentes medidas com as frações de massa dos elementos; em outras palavras tal método consiste em se resolver um conjunto de equações para o cálculo das intensidades fluorescentes como função das frações de massa dos elementos amostrais; dos parâmetros geométricos, tal como a distribuição espectral do feixe excitante, envolvidos e dos parâmetros fundamentais tidos como elementos chaves do método [19]. Os parâmetros fundamentais anexados ao método e tidos geralmente como fundamentais para a correção dos efeitos de matriz são: Os coeficientes de absorção fotoelétrica e de massa, a razão salto (Jump) de absorção e rendimento fluorescentes. Os efeitos de matriz dependem das concentrações elementares e,

portanto, as equações envolvidas no modelo da aproximação de parâmetros fundamentais têm de ser resolvidas por processos iterativos [23].

Na derivação de expressões teóricas para o cálculo das intensidades dos raios X característicos, o MPF (método dos parâmetros fundamentais) apenas assume que a amostra é homogênea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana. Considerando-se o feixe excitante como sendo de natureza policromática (raios X contínuo proveniente de um tubo de raios X), Shiraiwa e Fujino, 1966, derivaram fórmulas para o cálculo das intensidades de fluorescência primária, secundária e terciária. Com o intuito de confirmar seus resultados teóricos, realizaram cálculos utilizando as fórmulas por eles derivadas e experimentos para ligas binárias de Ni-Fe e Fe - Cr. Para conhecer a magnitude relativa dos raios X fluorescentes primários, secundários e terciários, eles realizaram cálculos para algumas ligas de Ni-Fe-Cr. Nos cálculos levaram também em conta a distribuição de intensidade contínua dos raios X excitante. Como resultados, de seus cálculos e experimentos concluíram que os resultados teóricos e experimentais concordam muito bem, e que, portanto a estimativa teórica da intensidade dos raios X fluorescentes emitidos a partir de amostras de várias composições é possível. Avaliaram também em sua teoria os efeitos de matriz, absorção e intensificação e confirmaram ainda que os raios X fluorescentes secundários eram significantes e assim não poderiam ser negligenciados nos cálculos [2].

Atualmente a aplicação do MPF envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a quantificação propriamente dita. Na etapa de calibração, a equação do MPF, é utilizada para previsão da intensidade das linhas característica do padrão de calibração. Estes cálculos são desenvolvidos especificamente para o espectrômetro em que as medidas estão sendo realizadas, uma vez que a equação de MPF considera aspectos de geometria, fonte e condições instrumentais. As intensidades teóricas calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo que as intensidades medidas são corrigidas para cada linha característica.

Na etapa da quantificação, estima-se primeiramente uma composição aproximada da amostra, o que geralmente é conseguido considerando a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente na matriz como sendo correspondente a uma composição de 100% ou qualquer outra próxima deste valor se os constituintes secundários forem ignorados [3]. Através das equações dos MPF, um programa calcula as intensidades que deveriam ser

observadas para a composição assumida, comparando-as com os valores medidos, faz-se o ajuste da composição estimada e calcula-se o novo conjunto de intensidades esperadas. Tal processo de iteração é continuamente repetido até que a suposta composição dê um conjunto de valores para as intensidades dos raios X calculadas, muito próximo dos valores medidos, dentro de uma pequena margem de erro. Deste modo a composição aceita é aquela que contém o último conjunto de valores que mais se aproximam das intensidades medidas.

Através de um rearranjo conveniente das equações de Jacob Sherman na formulação de Fujino [2] e sabendo que a intensidade total é a soma das intensidades primárias e secundárias, demonstra-se que:

$$I_i(\lambda_i) = g_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \mu_i(\lambda)}{\mu_s'(\lambda) + \mu_s''(\lambda_i)} \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(\lambda) \right] d\lambda \quad 2.15$$

$$\mu_s'(\lambda) = \frac{1}{\sin \varphi} \sum_n C_n \mu_n(\lambda) \quad 2.16$$

$$\mu_s''(\lambda) = \frac{1}{\sin \psi} \sum_n C_n \mu_n(\lambda) \quad 2.17$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{2} D_j(\lambda) D_i(\lambda_j) k_j \mu_j(\lambda) \frac{\mu_j(\lambda_j)}{\mu_i(\lambda)} P_{ij}(\lambda) \quad 2.18$$

$$k_j = \frac{r_j - 1}{r_j} \omega_j p_j \quad 2.19$$

$$P_{ij} = \frac{1}{\mu_s'(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu_s'(\lambda)}{\mu_s'(\lambda_j)} \right] + \frac{1}{\mu_s''(\lambda_i)} \ln \left[1 + \frac{\mu_s''(\lambda_i)}{\mu_s''(\lambda_i)} \right] \quad 2.20$$

Onde C representa concentração de um elemento (o mesmo que o W de Fujino), μ_s o coeficiente de atenuação mássica da amostra, ψ e φ , os ângulos de

entrada e saída da amostra com relação ao feixe de raios X, D é uma grandeza igual um e k_j é o fator de excitação da linha j do elemento.

Especificamente o k_j é o termo mais importante, pois trata do produto de três probabilidades, da probabilidade de que a linha exista (p_j), da probabilidade de ocorrer efeito fotoelétrico ao invés de efeito Auger (ω_j) e da probabilidade de salto (r_j). Basicamente o MPF tem esse nome devido a tratar diretamente com essas grandezas fundamentais.

Devido a necessidade de se conhecer o perfil espectral, é consenso atualmente que a melhor metodologia é uma aproximação semi-empírica desse perfil, onde alguns parâmetros podem ser ajustados ao perfil espectral experimental de tubos de raios X e utilizado diretamente nos cálculos. A expressão mais aceita é uma expressão baseada na lei de Kramers modificada [24,25]

$$N(\lambda) \propto \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)^q \frac{1}{\lambda^2} \exp[-Q\mu_{alvo}^n(\lambda)] \exp[-\mu_{janela}(\lambda)\rho_{janela}d_{janela}] \quad 2.21$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM

3.1.1 AMOSTRAS MONITORAS

As amostras monitoras são amostras certificadas pela Bruker que tem como objetivo fazer o monitoramento do equipamento de FRX.

TABELA 3.1 Composição química informada para as amostras monitoras

Z	Elemento	BRSQ1N (C%)	BRSQ2NN (C%)	BRSQ3N (C%)	BRSTG2 (C%)
5	B	4.97	18.01	-	-
8	O	41.58	54.40	41.42	49.21
9	F	-	-	5.00	-
11	Na	-	5.93	0.04	7.39
12	Mg	2.41	5.29	4.82	0.03
13	Al	10.04	1.66	-	0.69
14	Si	13.79	-	29.52	32.63
15	P	-	2.18	-	-
16	S	-	-	-	0.64
17	Cl	-	-	-	0.18
19	K	9.96	-	11.62	3.62
20	Ca	-	4.29	2.14	3.64
22	Ti	2.40	-	-	0.03
25	Mn	3.87	-	1.55	-
26	Fe	-	-	-	0.03
27	Co	-	1.26	-	-
29	Cu	-	-	1.60	-
30	Zn	4.02	-	-	-
38	Sr	0.85	-	-	1.39
40	Zr	-	-	0.74	-
42	Mo	1.33	-	-	-
48	Cd	-	-	0.88	-
50	Sn	0.79	-	-	-
51	Sb	0.42	1.55	0.67	0.46
56	Ba	2.69	-	-	-

57	La	-	0.85	-	-
60	Nd	-	0.86	-	-
73	Ta	0.88	-	-	-
82	Pb	-	3.71	-	-

3.1.2 AMOSTRAS PARA VALIDAÇÃO

3.1.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A escolha dos compostos para a produção das amostras fora feita de acordo com seu número atômico, pois dessa forma haveria uma maior probabilidade de se observar o efeito de matriz. Os compostos escolhidos foram: Óxido de magnésio (MgO) (teor 96%), Óxido de titânio (TiO₂) (teor 99%), Sulfato de Potássio(K₂SO₄) (teor 99%), Sulfato de bário (BaSO₄) (teor 97,5%) e Cloreto de potássio (KCl) (teor 99%).

O primeiro passo para a preparação das amostras foi criar três conjuntos, o conjunto 1 com uma amostra contendo os cinco compostos escolhidos, o conjunto 2 com quatro amostras contendo MgO, TiO₂ e K₂SO₄ e por fim o conjunto 3 também com quatro amostras e contendo BaSO₄ e KCl. Somando assim um total de nove amostras. Na tabela abaixo consta a massa que fora colocada nas mesmas e suas respectivas nomenclaturas, pode-se ainda observar que a concentração de massa nas amostras dos conjuntos 2 e 3 foram variadas, para que pudesse ser observada a variação de intensidade nos espectros.

TABELA 3.2 Relação das misturas para a formação das amostras (referencias)

AMOSTRA	KCl(g)	MgO(g)	TiO ₂ (g)	K ₂ SO ₄ (g)	BaSO ₄ (g)	MASSA TOTAL(g)
1	0.100	0.100	0.100	0.101	0.100	0.502
2	0.000	0.231	0.040	0.230	0.000	0.500
3	0.000	0.151	0.202	0.150	0.000	0.502
4	0.000	0.074	0.350	0.079	0.000	0.502
5	0.000	0.026	0.448	0.027	0.000	0.501
6	0.450	0.000	0.000	0.000	0.050	0.500
7	0.350	0.000	0.000	0.000	0.150	0.500
8	0.151	0.000	0.000	0.000	0.351	0.501

9	0.052	0.000	0.000	0.000	0.450	0.501
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Após terem sido misturadas com uma baqueta, as amostras foram caracterizadas num equipamento de Difração de raios X e em seguida, afim de realizar medidas no equipamento de Fluorescência de raios X, às mesmas foi adicionado Ácido Bórico (H_3BO_3), a TABELA 3.3 mostra como ficou a composição das amostras após terem sido acrescidas de tal composto.

TABELA 3.3 Relação das misturas para a formação das amostras (prensadas)

AMOSTRA	H ₃ BO ₃ (g)	KCl (g)	MgO (g)	TiO ₂ (g)	K ₂ SO ₄ (g)	BaSO ₄ (g)	MASSA TOTAL(g)
1B	4.484	0.100	0.100	0.100	0.101	0.100	4.985
2B	4.492	0.000	0.231	0.040	0.230	0.000	4.992
3B	4.500	0.000	0.151	0.202	0.150	0.000	5.003
4B	4.492	0.000	0.074	0.350	0.079	0.000	4.994
5B	4.498	0.000	0.026	0.448	0.027	0.000	5.000
6B	4.500	0.450	0.000	0.000	0.000	0.050	5.000
7B	4.502	0.350	0.000	0.000	0.000	0.150	5.002
8B	4.499	0.151	0.000	0.000	0.000	0.351	5.000
9B	4.503	0.052	0.000	0.000	0.000	0.450	5.005

3.2 EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 DIFRATÔMETRO DE RAIOS X

O equipamento de medida utilizado foi um difratômetro de raios X (DRX) da Bruker-AXS modelo D8-ADVANCE, localizado nas dependências do deptº de Física da UFS e configurado com tubo de alvo de Cobre, geometria Theta - Theta e detector PSD de aproximadamente 4º de abertura angular, o que permite uma varredura muito rápida com excelente qualidade (alta resolução e alta contagem).

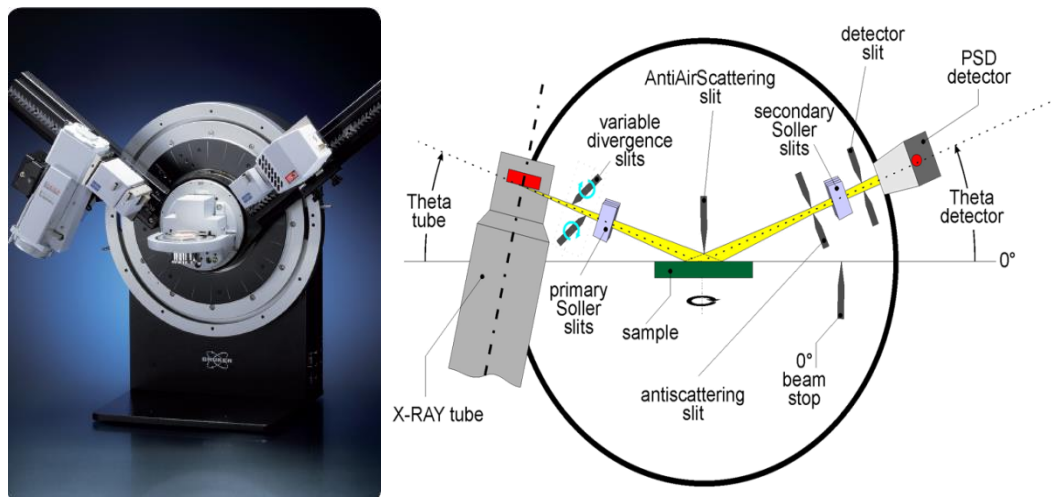


FIGURA 3.1 Esquerda: Difratorômetro D8-Advance Serie DAVINCI. Direita: Geometria de trabalho [26]

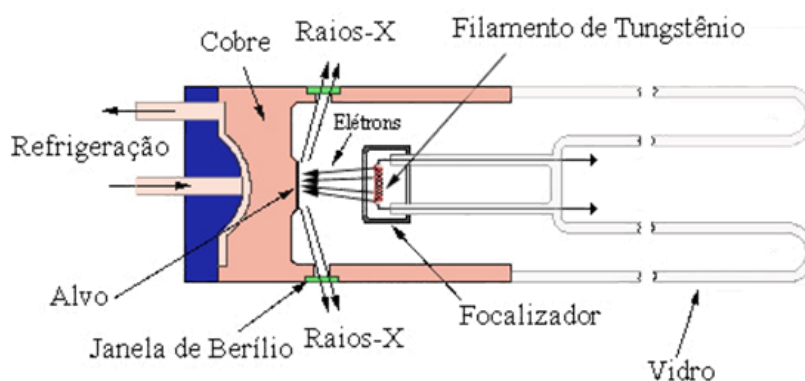


FIGURA 3.2 Ilustração dos componentes de um tubo de raios X para DRX.

3.2.2 ESPECTROMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X

O equipamento de medida utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) da Bruker-AXS modelo S4-PIONNER, localizado nas dependências do deptº de Física da UFS e configurado com tubo de alvo de Ródio (Rh) tipo “end window” com janela de saída de Berílio (Be) de 75 microns. O equipamento trabalhou com máscara de 34mm, sistema de 8 filtros, 2 possibilidades de colimadores (0.23 e 0.46 graus) e 4 cristais monocromadores para separação das linhas fluorescentes (LiF200, PET, XS-55 e Ge). Também estavam disponíveis dois tipos de detectores de radiação, um tipo cintilador (NaI(Tl+)) e um tipo proporcional (gás de arraste P4).

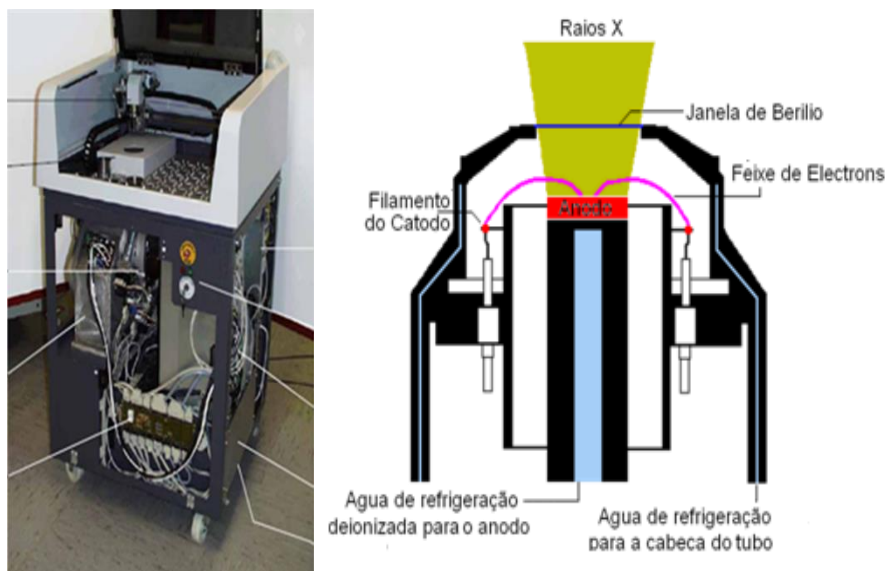


FIGURA 3.3 Esquerda: Espectrômetro de fluorescência de raios X S4-Pioneer.
Direita: Ilustração dos componentes de um tubo de raios X para FRX [27]

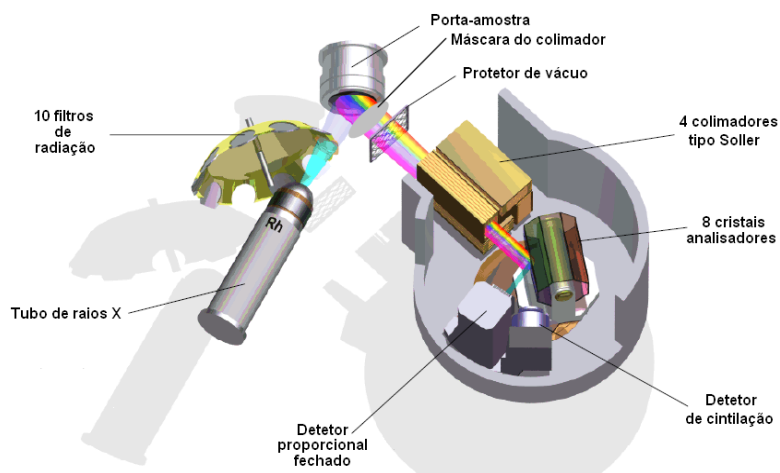


FIGURA 3.4 Componentes da geometria de trabalho [27]

TABELA 3.4 Lista dos principais cristais analisadores disponíveis [27].

Cristal	2d(nm)	Observações
LiF420	0.1801	Média Intensidade
LiF220	0.2848	Boa Intensidade
LiF200	0.4026	Alta sensibilidade, boa resolução
Si (Si111)	0.6271	-
Ge (Ge111)	0.6532	Ausência de reflexões de 2a ordem, recomendado para P
InSb (InSb111)	0.7480	Recomendado para Si, muito boa resolução, alta sensibilidade
PET (PET002)	0.8752	Recomendado para elementos leves (até Z=13)
AdP (AdP101)	1.0648	Recomendado Magnésio, muito boa resolução
TpB	1.1248	-

TIAP (TIAP200)	2.5760	Recomendado para elementos leves
KAP	2.6630	-
XS-CEM	2.8000	-
XS-55 (OVO55)	5.5000	Recomendado para Na, F e O
PbSt	10.0400	-
XS-100 (OVO100)	10.0000	-
XS-N (OVO-N)	11.0000	-
XS-C (OVO-C)	12.0000	Excelente para análise de Carbono
XS-160	16.0000	-
XS-B (OVO-B)	19.0000	Especial para análise de Boro

Obs: em destaque os cristais disponíveis no sistema utilizado.

As condições de análise foram selecionadas de acordo com as rotinas previamente adotadas FASTVAC34 e ALLELEMENTS, essas análises são feita de forma rápida e lenta, respectivamente, onde é possível verificar a presença de todos os elementos químicos. A segunda condição de análise leva mais tempo devido à escolha das linhas que serão medidas, que neste caso se referem a todas disponíveis.

3.3 SOFTWARE DE ANÁLISE

Para a realização das análises, adaptou-se um programa de computador IILXRF1.0, baseado num pacote de rotinas previamente existentes [28]. Esse programa tem por objetivo inicial permitir um ambiente de identificação de elementos químicos utilizando dados de fluorescência de raios X. Basicamente o programa lê arquivos de dados de FRX, transporta-os para uma visualização em tela e o mesmo permite ao usuário diversas ferramentas para realização da identificação. A seguir faz-se uma apresentação do mesmo em maiores detalhes:

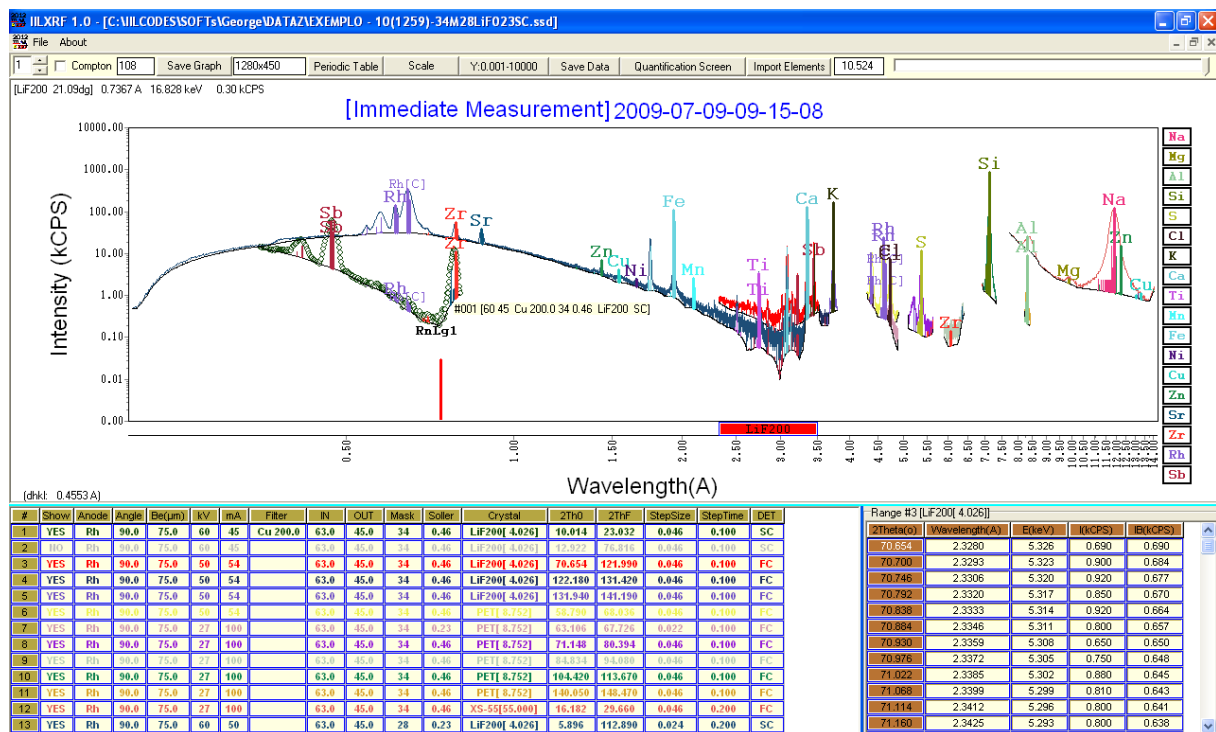


FIGURA 3.5 Tela principal do programa IILXRF1.0

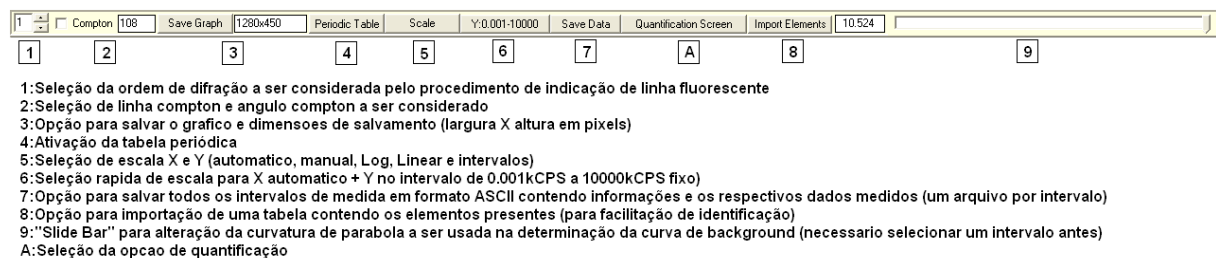


FIGURA 3.6 Detalhe da região de comandos

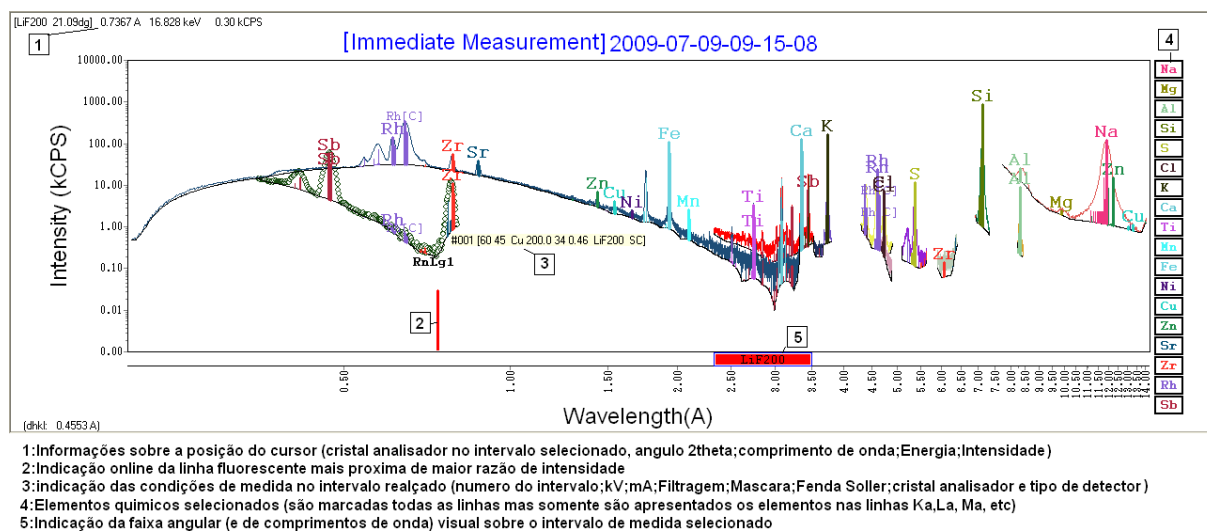


FIGURA 3.7 Detalhe do ambiente gráfico de análise

#	Show	Anode	Angle	Beam	kV	mA	Filter	IN	IOUT	Mask	Soller	Crystal	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DET
1	YES	Rh	90.0	75.0	60	45	Cu 200.0	63.0	45.0	34	0.46	LiF200[4.026]	10.014	23.032	0.046	0.100	SC
2	YES	Rh	90.0	75.0	60	45		63.0	45.0	34	0.46	LiF200[4.026]	12.322	16.316	0.046	0.100	SC
3	YES	Rh	90.0	75.0	50	54		63.0	45.0	34	0.46	LiF200[4.026]	76.654	121.990	0.046	0.100	FC
4	YES	Rh	90.0	75.0	50	54		63.0	45.0	34	0.46	LiF200[4.026]	122.180	131.429	0.046	0.100	FC
5	YES	Rh	90.0	75.0	50	54		63.0	45.0	34	0.46	LiF200[4.026]	131.340	141.199	0.046	0.100	FC
6	YES	Rh	90.0	75.0	50	54		63.0	45.0	34	0.46	PET[8.752]	26.190	26.036	0.046	0.100	FC
7	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.23	PET[8.752]	63.196	67.726	0.022	0.100	FC
8	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.46	PET[8.752]	71.148	86.394	0.046	0.100	FC
9	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.46	PET[8.752]	143.311	143.089	0.046	0.100	FC
10	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.46	PET[8.752]	104.420	113.679	0.046	0.100	FC
11	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.46	PET[8.752]	140.659	140.479	0.046	0.100	FC
12	YES	Rh	90.0	75.0	27	100		63.0	45.0	34	0.46	XS-5[55.000]	16.182	25.668	0.046	0.200	FC
13	YES	Rh	90.0	75.0	60	50		63.0	45.0	28	0.23	LiF200[4.026]	5.896	112.890	0.024	0.200	SC

Range #3 [LiF200[4.026]]				
2Theta(°)	Wavelength(Å)	E(keV)	I(kcps)	I0(kcps)
20.651	2.3280	5.328	0.690	0.690
20.700	2.3293	5.323	0.900	0.684
20.746	2.3306	5.320	0.920	0.677
20.792	2.3320	5.317	0.850	0.670
20.839	2.3333	5.314	0.920	0.664
20.884	2.3346	5.311	0.800	0.657
20.930	2.3359	5.308	0.650	0.650
20.976	2.3372	5.305	0.750	0.648
21.022	2.3385	5.302	0.680	0.645
21.068	2.3399	5.299	0.810	0.643
21.114	2.3412	5.296	0.800	0.641
21.160	2.3425	5.293	0.800	0.638

- 1:Informações das condições de medida no intervalo (Anodo,Angulo de saída do feixe, Janela,kV,mA,Filtro,Angulo de entrada no feixe na amostra, Angulo de "Take-Off",Mascara,Soller,Cristal analisador,Angulo 2Theta de partida,Angulo 2Theta Final,Passo 2theta,Tempo de exposicao e tipo de detector)
- 2:Informações sobre os dados contidos no intervalo selecionado (2theta, correspondente comprimento de onda e energia relativo ao cristal analisador, Intensidade medida e intensidade estimada para o ruído de fundo (background)). O background é determinado automaticamente pelo método da parábola

FIGURA 3.8 Detalhe do ambiente de informação sobre os intervalos de medida

Periodic Table		Characteristic	Satellites	Absorption Edges	General List
		<input checked="" type="checkbox"/> Show <input type="checkbox"/> Compton <input type="checkbox"/> 108			
Rh Rhodium cF SM [K] 4d 8 5s 1[RhKa1 .61328]		<input checked="" type="checkbox"/> Ka1 <input checked="" type="checkbox"/> Kb1 <input checked="" type="checkbox"/> Kg <input checked="" type="checkbox"/> Lα1 <input checked="" type="checkbox"/> Lβ1 <input checked="" type="checkbox"/> Lγ1 <input checked="" type="checkbox"/> Ma1 <input checked="" type="checkbox"/> Mb1 <input checked="" type="checkbox"/> Mg <input checked="" type="checkbox"/> Mg1			
		Toggle	Code	Wavelength(Å)	E(keV)
			RhKa1	0.61328	20.216
			RhKa2	0.61765	20.073
			RhKb1	0.54560	22.724
			RhKb2	0.53508	23.171
			RhKb3	0.54620	22.639
			RhLa1	4.59760	2.697
			RhLa2	4.60550	2.682
			RhLb1	4.37480	2.834
			RhLb2	4.13130	3.001
			RhLb3	4.25320	2.915
			RhLb4	4.29000	2.990
			RhLb6	4.24300	2.922
			RhLb9	3.99810	3.101
			RhLg1	3.94470	3.143

- 1:Elemento químico selecionado
- 2:Informações gerais relativas ao elemento (Símbolo, Nome, Tipo de estrutura, Estado, Configuração eletrônica e Principal linha característica)
- 3:Para as ABAS Characteristic e satellite 4 opções-Visível ou não; Ordem de difração; Ativação de linha compton e angulo compton
Para a ABA Absorption Edges-Visível ou não; Curva de absorção
Nesta situação o usuário pode ler o valor do coeficiente de atenuação na mesma escala Y usada para as intensidade experimentais
- 4:ABA General List-Lista de todas as linhas utilizadas na identificação com possibilidades de ordenamento e procura específica
- 5:Código, comprimento de onda, energia, razão de intensidade da linha na respectiva série e fator de excitação

FIGURA 3.9 Detalhe da tela Tabela periódica Iterativa.

Definindo a intensidade teórica para uma composição {Ci} conhecida:

$$I_i^{teo}(\lambda_i) = C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \mu_i(\lambda)}{\mu'_S(\lambda) + \mu''_S(\lambda_i)} \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(\lambda) \right] d\lambda$$

onde

$$I_0(\lambda) = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)^q \frac{1}{\lambda^2} \exp[-Q\mu_{Rh}^n(\lambda)] \exp[-\mu_{Be}(\lambda)\rho_{Be}d_{Be}] \exp[-\mu_F(\lambda)\rho_Fd_F]$$

Da definição acima teremos que para a intensidade teórica do elemento puro i:

$$I_{i,100\%}^{teo}(\lambda_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \mu_i(\lambda)}{\mu'_S(\lambda) + \mu''_S(\lambda_i)} d\lambda$$

Como a intensidade teórica está relacionada à intensidade experimental por um fator gi denominado sensibilidade da linha podemos escrever:

$$I_i^{exp}(\lambda_i) = g_i I_i^{teo}(\lambda_i)$$

Finalmente fazendo as relações entre as quantidades experimentais e teóricas podemos encontrar em uma primeira aproximação o valor da concentração do elemento considerado da seguinte forma:

$$I_{i,100\%}^{est}(\lambda_i) = g_i I_{i,100\%}^{teo}(\lambda_i)$$

$$C_i \approx \frac{I_i^{exp}(\lambda_i)}{I_{i,100\%}^{est}(\lambda_i)}$$

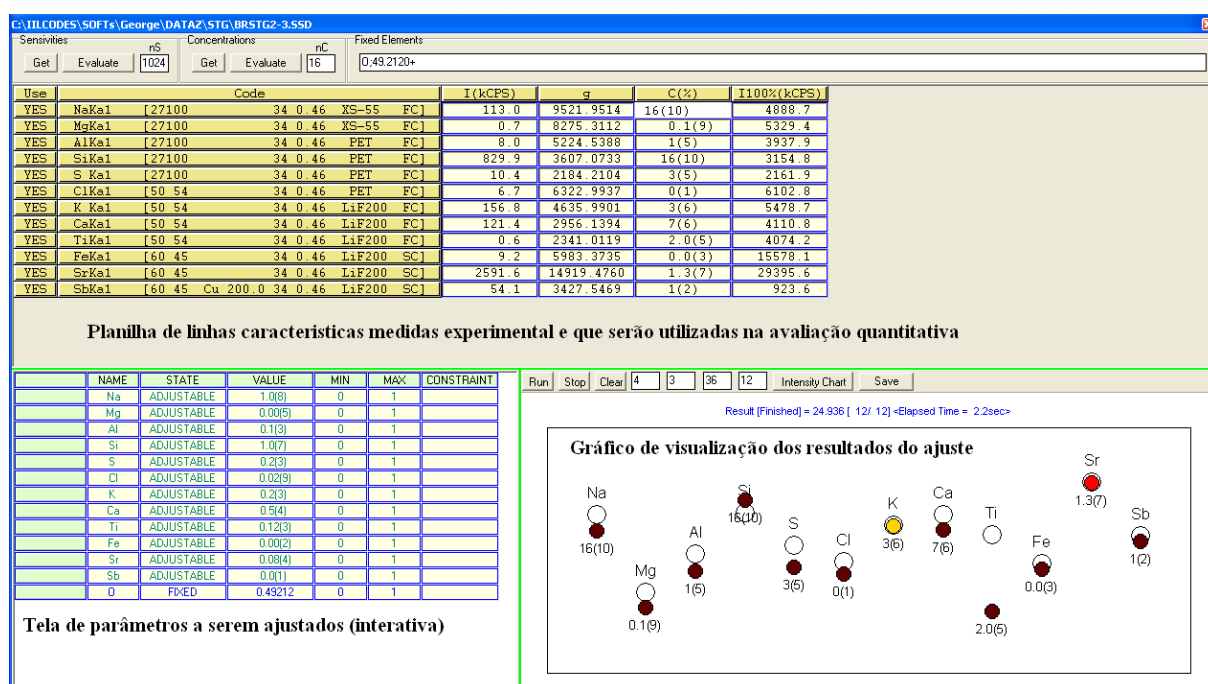


FIGURA 3.10 Tela do ambiente de quantificação

A FIGURA 3.10 mostra a tela do ambiente de quantificação, onde é possível que o usuário interaja com o programa e visualize o ajuste dos resultados em tempo real. As figuras abaixo mostram em detalhes a planilha de seleção das linhas para quantificação, a tela de parâmetros a serem ajustados e o gráfico do ambiente de visualização rápida de resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através da aplicação da metodologia adotada. Foram realizadas caracterizações por DRX e FRX, em seguida foram comparados os resultados de análise química obtidos por quatro vias: dois métodos nativos do equipamento da Bruker (FASTVAC34 e ALLELEMENTS), um método envolvendo a determinação via Rietveld e o método proposto pelo software IILXRF.

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

Foram feitos difratogramas dos compostos a serem utilizados para preparar as amostras, das amostras com os compostos escolhidos já misturados e das amostras prensadas com adição do ácido bórico.

4.1.1 DIFRATOGRAMAS DOS MATERIAIS “PUROS”

As figuras dispostas abaixo mostram os difratogramas dos compostos utilizados para produção das amostras.

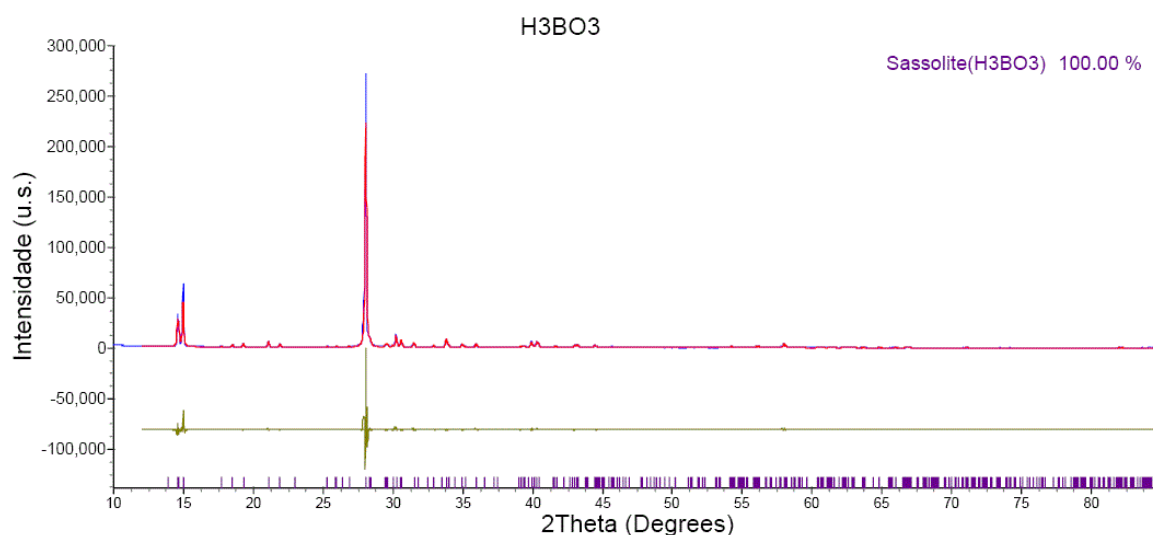


FIGURA 4.1 Refinamento para a Amostra de ácido bórico em pó

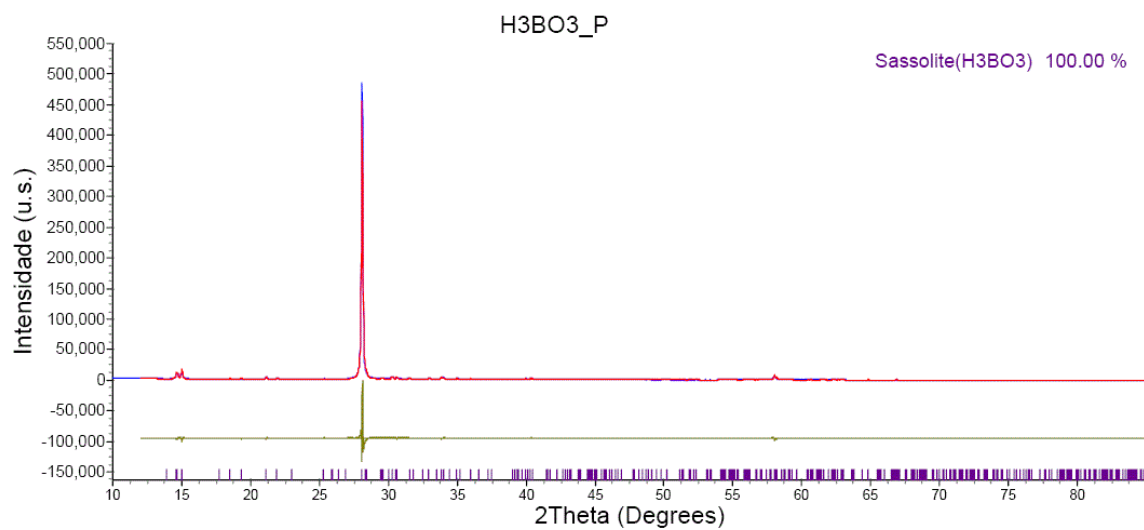


FIGURA 4.2 Refinamento para a Amostra de ácido bórico prensado

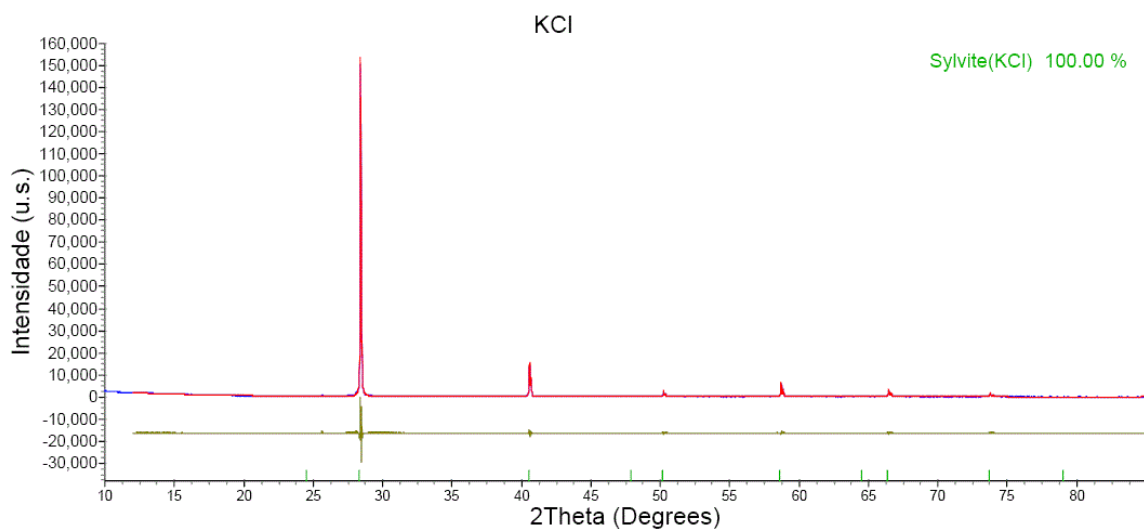


FIGURA 4.3 Refinamento para a Amostra de silvita

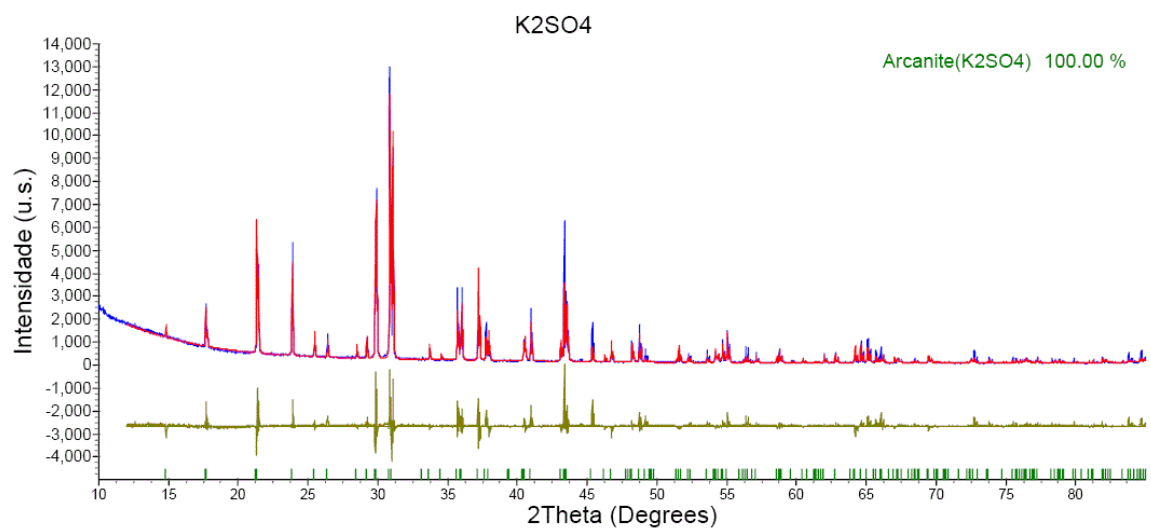


FIGURA 4.4 Refinamento para a Amostra de arcanita

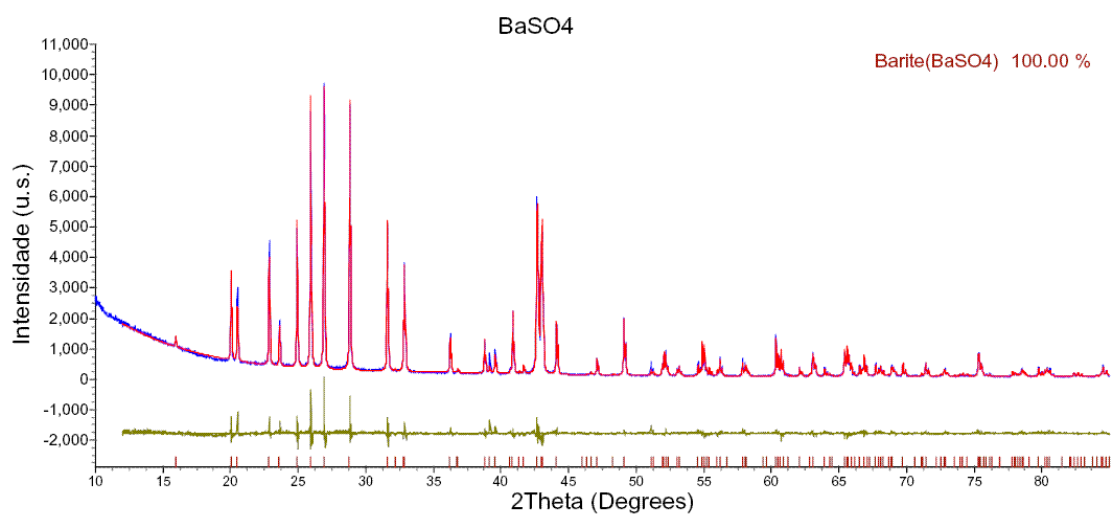


FIGURA 4.5 Refinamento para a Amostra de barita

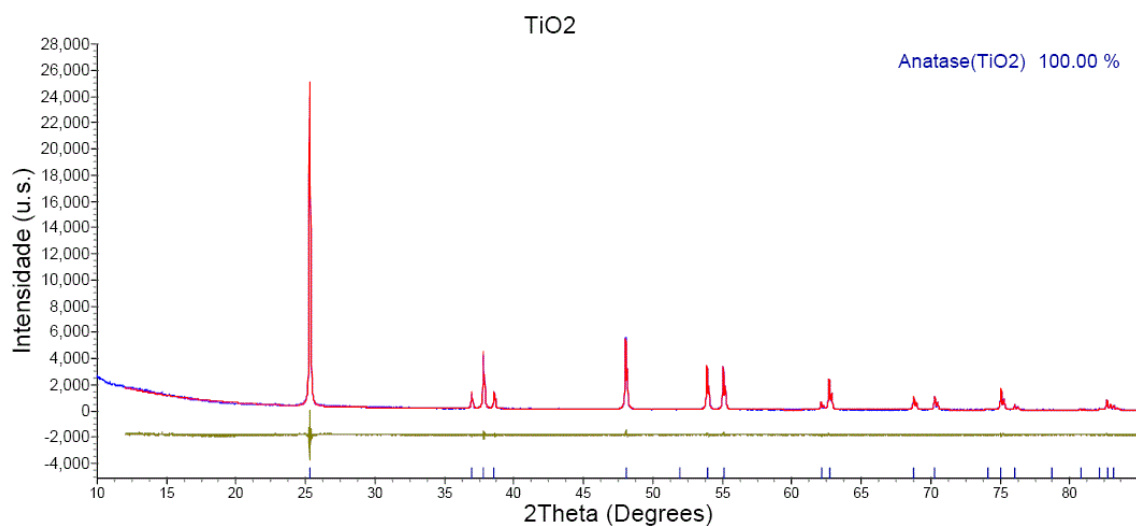


FIGURA 4.6 Refinamento para a Amostra de anatasio

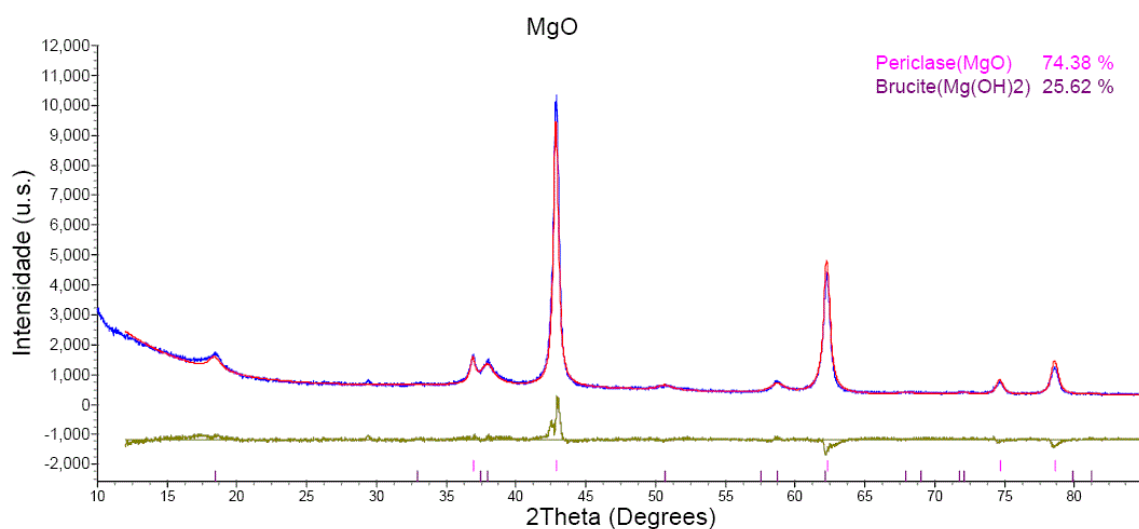


FIGURA 4.7 Refinamento para a Amostra de periclásio

Os difratogramas dos compostos puros demonstraram que, todos os materiais escolhidos possuíram apenas uma fase cristalina, com exceção da amostra de MgO, todavia mesmo no último caso, do ponto de vista de composição elemental, todos os materiais puros apresentaram apenas os elementos químicos escolhidos originalmente.

4.1.2 CONJUNTO 1

O conjunto 1 contém apenas a Amostra 1, a Amostra 1B refere-se a à Amostra 1 adicionada ao H_3BO_3 e prensada. A FIGURA 4.8 e a FIGURA 4.9 mostram os difratogramas da Amostra 1 e 1B, respectivamente:

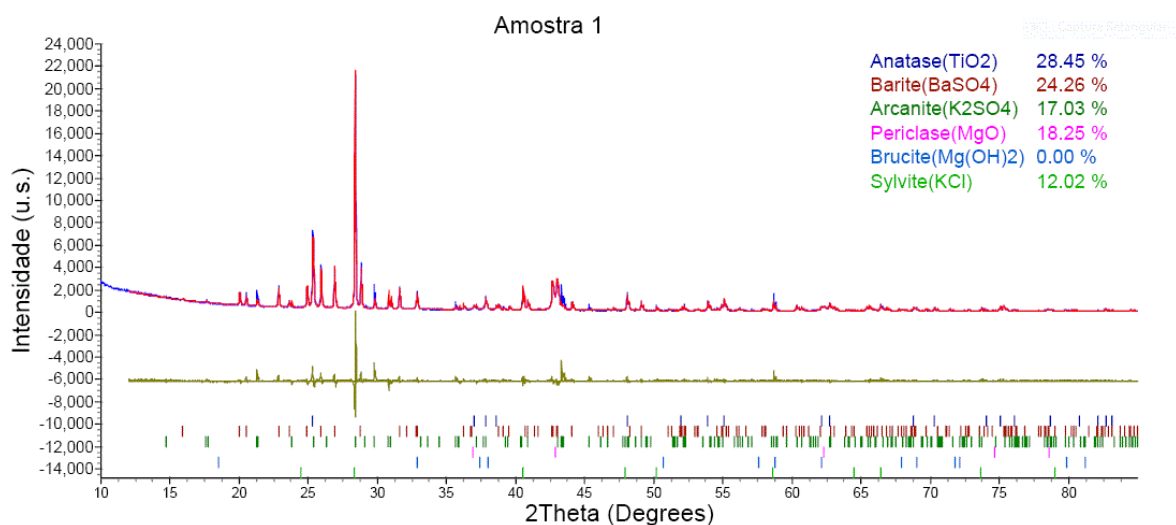


FIGURA 4.8 Refinamento para a Amostra 1

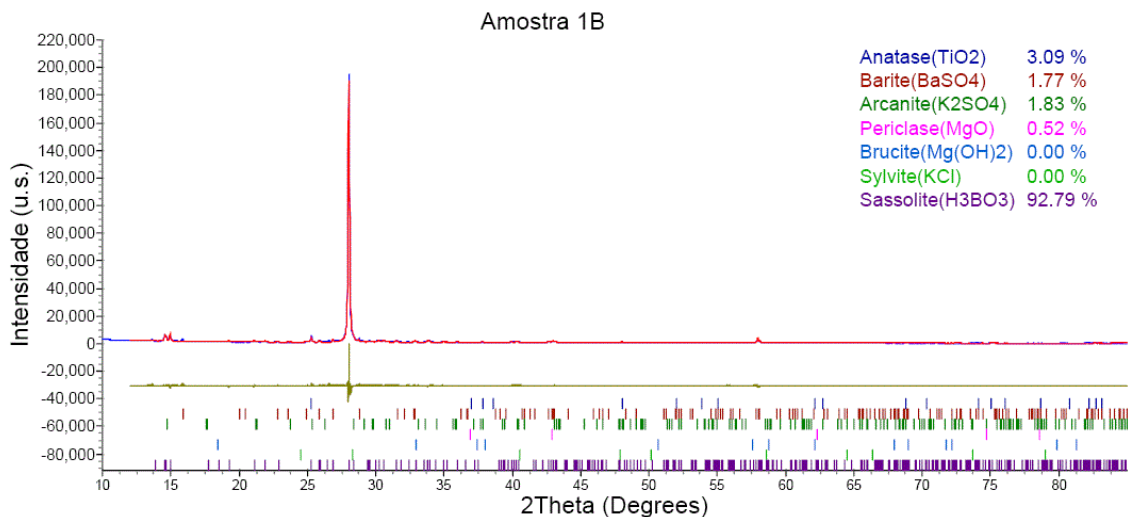


FIGURA 4.9 Refinamento para a Amostra 1B

Como pode ser visto nas figuras acima, a determinação quantitativa de fases foi possível (FIGURA 4.8), todavia na amostra prensada com H_3BO_3 (FIGURA 4.9), observou-se uma forte orientação cristalográfica, além disso não foi possível a determinação de todas as fases cristalina da mistura muito provavelmente devido a

esse efeito de orientação. O mesmo aconteceu com as amostras dos demais conjuntos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR FRX

4.2.1 AMOSTRAS MONITORAS

As amostras monitoras foram utilizadas para determinar as sensibilidades de todas as linhas em todas as condições utilizadas pelo equipamento S4-Pioneer, fabricado pela Bruker, disponível nas dependências do DFI-UFS. A análise a seguir apresenta um conjunto mínimo de identificação comprovando a presença dos elementos químicos informados pelo fabricante.

4.2.1.1 BRSQ1N

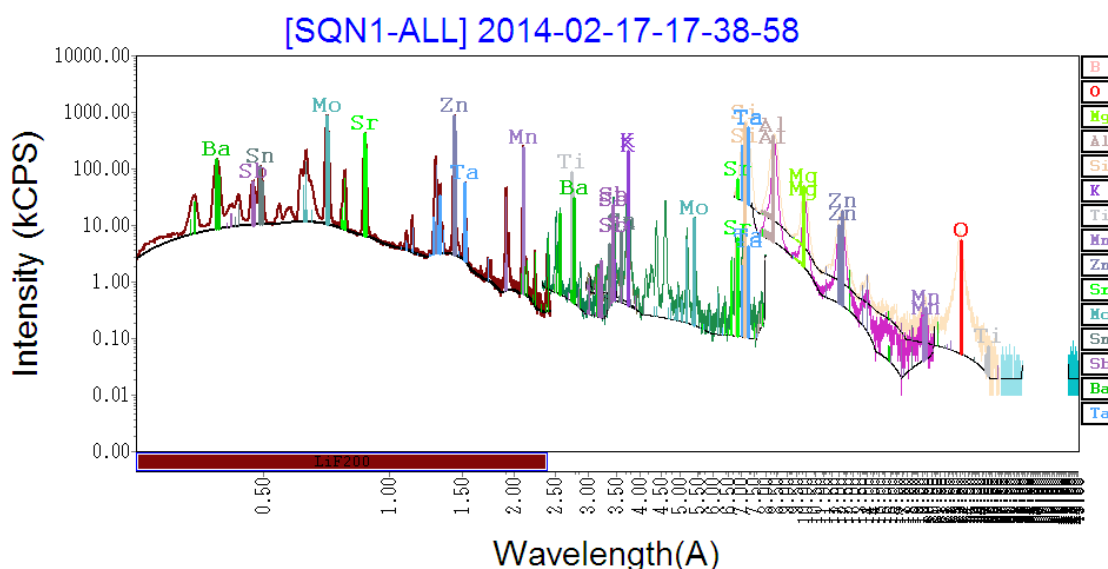


FIGURA 4.10 Identificação elemental para a Amostra BRSQ1N

4.2.1.2 BRSQ2NN

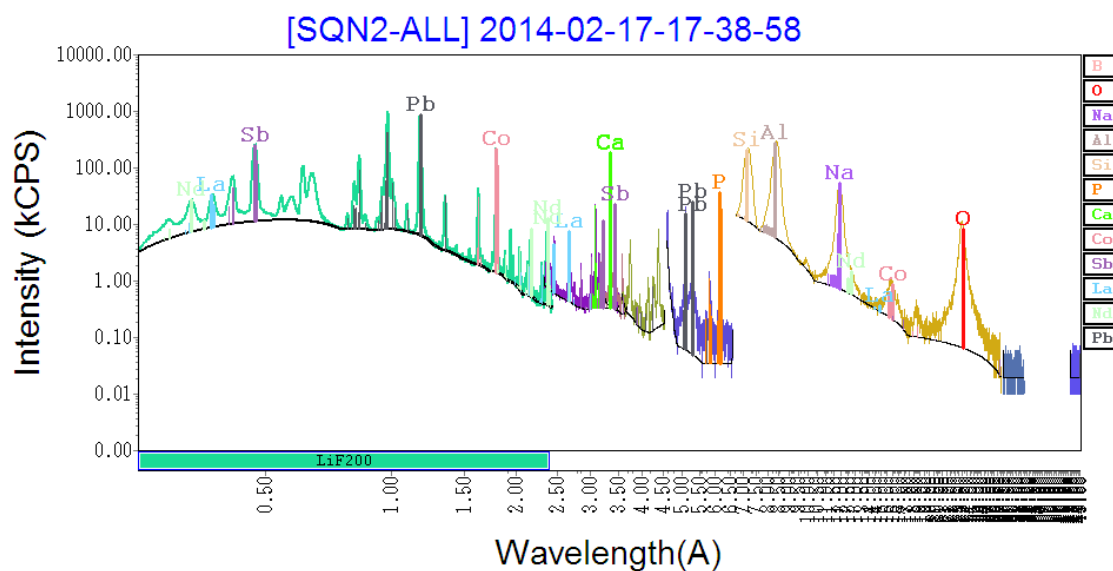


FIGURA 4.11 Identificação elemental para a Amostra BRSQ2NN

4.2.1.3 BRSQ3N

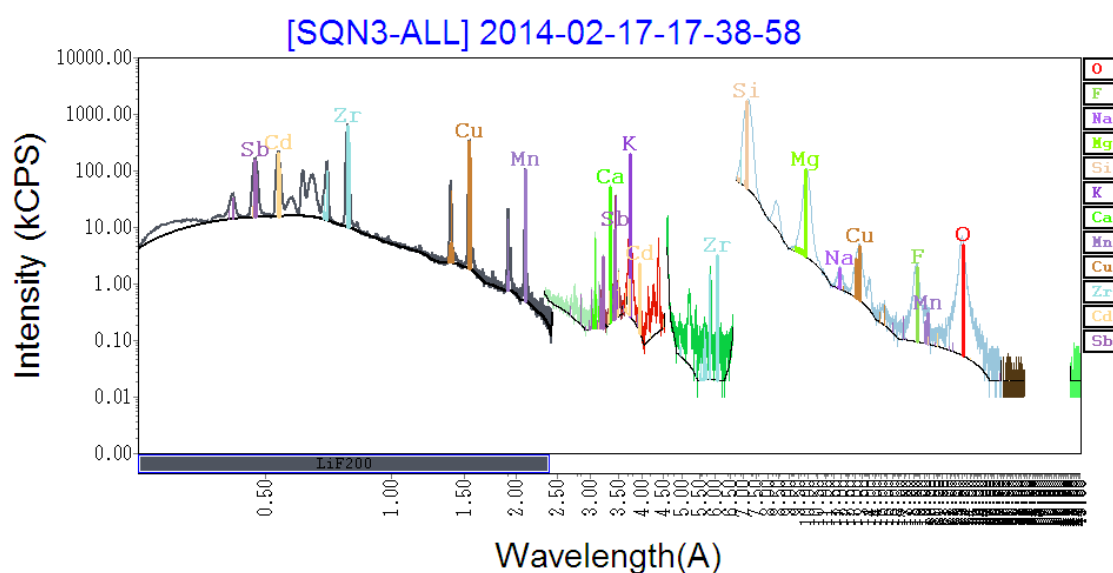


FIGURA 4.12 Identificação elemental para a Amostra BRSQ3N

4.2.1.4BRSTG2

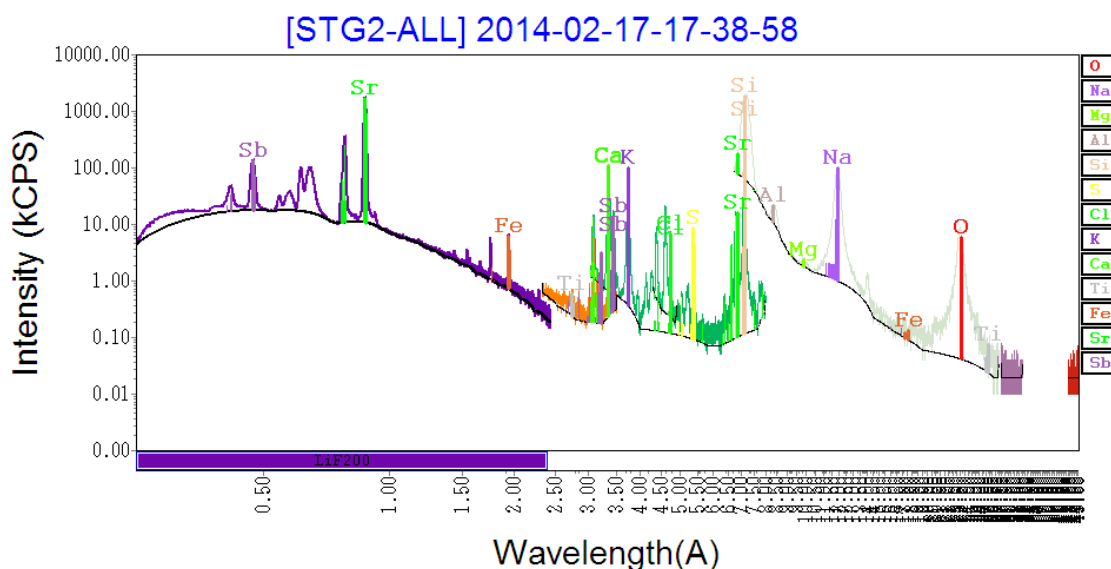


FIGURA 4.13 Identificação elemental para a Amostra BRSTRG2

4.2.1.5SENSITIVIDADES

Após o registro de todas as condições disponíveis pelo equipamento (rotina ALLELEMENTS) procedeu-se a metodologia de obtenção das sensibilidades (g) de cada linha em cada condição experimental e esses valores são mostrados na tabela abaixo.

TABELA 4.1 Sensitividades das linhas analíticas escolhidas

Linha [kVmA Filtro Masc. Soller Cristal Det.]	I_{Exp} (kCPS)	g	%C	$I_{100\%}$ (kCPS)
O Ka1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	5.97	268.70	47.40%	53.95
F Ka1 [27100 34 0.23 XS-55 FC]	0.85	475.91	5.00%	152.76
F Ka1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	1.83	1022.91	5.00%	328.34
NaKa1 [27100 34 0.23 XS-55 FC]	46.77	4477.06	6.73%	2298.60
NaKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	93.81	8293.75	7.23%	4258.15
MgKa1 [27100 34 0.23 XS-55 FC]	51.48	4696.03	3.99%	3024.31
MgKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	42.21	7187.19	2.32%	4628.66
MgKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	44.36	7324.88	2.41%	4717.33
MgKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	92.46	7086.26	4.65%	4563.66
AlKa1 [27 20 34 0.23 PET FC]	18.40	579.84	7.82%	437.04
AlKa1 [27100 34 0.23 PET FC]	91.16	2868.44	7.82%	2162.01
AlKa1 [27100 34 0.23 XS-55 FC]	196.25	6171.99	7.82%	4651.97
AlKa1 [27100 34 0.46 PET FC]	161.91	5092.38	7.82%	3838.24
AlKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	257.86	9566.50	6.07%	7210.49
AlKa1 [27100 34 0.46 XS-55 FC]	377.30	9717.55	10.04%	7324.34
AlKa1 [30 90 34 0.46 PET FC]	132.15	4101.43	6.07%	3742.95
AlKa1 [30 90 34 0.46 PET FC]	193.44	4132.34	10.04%	3771.16

SiKa1	[27 20	34 0.23	PET	FC]	86.35	439.14	29.13%	384.08
SiKa1	[27100	34 0.23	PET	FC]	424.23	2166.13	29.13%	1894.55
SiKa1	[27100	34 0.46	PET	FC]	633.01	3234.26	29.13%	2828.76
SiKa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	1405.94	7919.61	27.23%	6926.69
SiKa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	1557.66	7521.51	30.09%	6578.50
SiKa1	[30 33	34 0.23	PET	FC]	157.37	664.78	29.13%	703.83
SiKa1	[30 90	34 0.46	PET	FC]	630.91	2674.32	29.13%	2831.42
P Ka1	[27 20	34 0.23	PET	FC]	7.12	348.22	2.18%	334.92
P Ka1	[27100	34 0.23	Ge	FC]	64.93	3177.98	2.18%	3056.64
P Ka1	[27100	34 0.23	PET	FC]	35.96	1760.12	2.18%	1692.92
P Ka1	[27100	34 0.46	PET	FC]	51.77	2533.74	2.18%	2437.00
P Ka1	[30 30	34 0.46	Ge	FC]	38.01	1542.31	2.18%	1802.08
P Ka1	[30 90	34 0.46	Ge	FC]	111.18	4511.76	2.18%	5271.68
P Ka1	[30 90 Al 12.5	34 0.46	Ge	FC]	5.62	7115.63	2.18%	630.78
S Ka1	[27 20	34 0.23	PET	FC]	1.38	291.30	0.64%	288.32
S Ka1	[27100	34 0.23	Ge	FC]	6.25	1320.34	0.64%	1306.86
S Ka1	[27100	34 0.23	PET	FC]	6.37	1344.94	0.64%	1331.21
S Ka1	[27100	34 0.46	PET	FC]	8.44	1783.10	0.64%	1764.89
S Ka1	[30 30	34 0.46	Ge	FC]	3.33	582.96	0.64%	703.28
S Ka1	[30 90	34 0.46	Ge	FC]	9.41	1645.19	0.64%	1984.74
ClKa1	[27 20	34 0.23	PET	FC]	0.91	856.50	0.18%	643.44
ClKa1	[27100	34 0.23	PET	FC]	4.90	4620.10	0.18%	3470.81
ClKa1	[27100	34 0.46	PET	FC]	6.83	6439.08	0.18%	4837.29
ClKa1	[30 90	34 0.46	Ge	FC]	4.55	3518.40	0.18%	3258.94
ClKa1	[30 90 Al 12.5	34 0.46	Ge	FC]	0.57	5187.11	0.18%	787.53
ClKa1	[50 54	34 0.23	PET	FC]	2.90	2802.07	0.18%	2704.49
ClKa1	[50 54	34 0.46	PET	FC]	5.47	5276.68	0.18%	5092.92
K Ka1	[27100	34 0.23	PET	FC]	149.36	2758.19	9.05%	1927.71
K Ka1	[27100	34 0.46	PET	FC]	201.36	3706.87	9.05%	2590.74
K Ka1	[50 10	34 0.23	LiF200	FC]	29.11	390.23	9.05%	461.17
K Ka1	[50 54	34 0.23	PET	FC]	122.52	1629.10	9.05%	1925.25
K Ka1	[50 54	34 0.23	LiF200	FC]	160.22	2136.05	9.05%	2524.34
K Ka1	[50 54	34 0.46	PET	FC]	164.15	2190.81	9.05%	2589.06
K Ka1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]	278.01	3744.44	9.05%	4425.11
K Ka1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	277.75	3707.80	9.05%	4349.92
CaKa1	[27100	34 0.46	PET	FC]	118.70	3738.85	3.61%	2854.78
CaKa1	[40 67 Al 12.5	34 0.46	LiF200	FC]	76.04	6786.47	3.61%	2749.81
CaKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	FC]	13.75	291.92	3.61%	405.94
CaKa1	[50 54	34 0.23	LiF200	FC]	77.25	1634.47	3.61%	2272.88
CaKa1	[50 54	34 0.46	PET	FC]	104.64	2214.21	3.61%	3079.07
CaKa1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]	126.08	2659.70	3.61%	3698.57
CaKa1	[51 20	34 0.46	LiF200	FC]	46.56	987.36	3.61%	1359.11
CaKa1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	121.55	2579.13	3.61%	3550.18
TiKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	FC]	10.52	284.29	2.37%	494.76
TiKa1	[50 54	34 0.23	LiF200	FC]	53.30	1437.19	2.37%	2501.20

TiKa1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]	83.44	2245.39	2.37%	3907.73
TiKa1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	80.01	2187.63	2.37%	3744.52
MnKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	40.98	531.65	3.21%	1079.97
MnKa1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	226.45	3036.39	3.21%	6047.68
MnKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	202.31	2145.86	3.21%	5481.50
MnKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	285.05	3020.07	3.21%	7714.63
MnKa1	[60 45 Al 200.0	34 0.46	LiF200	SC]	90.53	1728.48	3.21%	2796.68
FeKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	1.16	939.95	0.03%	1928.59
FeKa1	[50 54 Al 100.0	34 0.46	LiF200	SC]	3.27	4493.84	0.03%	6082.92
FeKa1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	5.03	4196.26	0.03%	8456.34
FeKa1	[60 15 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	0.40	441.35	0.03%	779.94
FeKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	5.57	3674.80	0.03%	9567.60
FeKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	7.75	5109.13	0.03%	13301.96
FeKa1	[60 45 Al 200.0	34 0.46	LiF200	SC]	2.48	2700.13	0.03%	4771.56
FeKa1	[60 45 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	1.32	1443.74	0.03%	2551.32
CoKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	40.40	712.51	1.26%	1457.24
CoKa1	[60 15 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	21.18	457.51	1.26%	867.48
CoKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	214.38	3047.34	1.26%	8003.48
CoKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	294.85	4191.27	1.26%	11007.87
CoKa1	[60 45 Al 200.0	34 0.46	LiF200	SC]	127.29	2748.91	1.26%	5212.14
CoKa1	[60 45 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	64.95	1402.74	1.26%	2659.70
CuKa1	[20100	34 0.23	LiF200	SC]	109.10	13574.48	1.60%	2787.13
CuKa1	[20100	34 0.46	LiF200	SC]	149.36	18583.50	1.60%	3815.58
CuKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	61.43	974.71	1.60%	1904.60
CuKa1	[60 15 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	43.44	718.56	1.60%	1481.57
CuKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	332.32	4138.73	1.60%	10714.63
CuKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	446.08	5555.42	1.60%	14382.28
CuKa1	[60 45 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	129.79	2146.78	1.60%	4426.34
CuLa1	[27100	34 0.23	XS-55	FC]	2.59	879.90	1.60%	348.75
CuLa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	4.18	1421.04	1.60%	563.23
ZnKa1	[20100	34 0.46	LiF200	SC]	336.87	23191.27	4.02%	3865.52
ZnKa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	161.17	1187.77	4.02%	2240.13
ZnKa1	[60 15 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	137.71	986.78	4.02%	2078.00
ZnKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	875.21	4970.33	4.02%	12655.53
ZnKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	1206.20	6850.06	4.02%	17441.72
ZnKa1	[60 45 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	410.36	2940.48	4.02%	6192.20
ZnLa1	[27100	34 0.23	XS-55	FC]	10.05	1088.59	4.02%	448.92
ZnLa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	17.05	1846.20	4.02%	761.34
ZnLa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	17.53	1897.59	4.02%	782.53
ZnLa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]	17.57	1902.55	4.02%	784.58
SrKa1	[60 10 Al 500.0	34 0.23	LiF200	SC]	172.16	1431.49	1.19%	2665.78
SrKa1	[60 10 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	243.89	2006.74	1.19%	3737.03
SrKa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	1211.89	9410.49	1.19%	18541.37
SrKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	1730.10	13428.47	1.19%	26457.93
SrLa1	[27100	34 0.23	PET	FC]	7.19	534.61	1.19%	393.12

SrLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	12.12	896.30	1.19%	659.09
SrLa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	76.03	5553.81	1.19%	4083.96
ZrKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	91.64	2124.12	0.74%	2222.29
ZrKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.23	LiF200	SC]	92.07	1317.57	0.74%	2284.27
ZrKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.46	LiF200	SC]	129.37	1851.31	0.74%	3209.60
ZrKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	617.41	8396.79	0.74%	15260.23
ZrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	880.71	11977.78	0.74%	21768.29
ZrKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	20.56	1437.92	0.74%	600.77
ZrLa1	[27 20	34	0.23	PET	FC]	0.69	103.80	0.74%	81.41
ZrLa1	[27100	34	0.23	PET	FC]	3.10	468.97	0.74%	367.80
ZrLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	5.02	760.61	0.74%	596.52
ZrLa1	[30 30	34	0.46	Ge	FC]	1.52	190.03	0.74%	181.25
ZrLa1	[30 90	34	0.46	Ge	FC]	4.97	622.80	0.74%	594.01
ZrLa1	[30 90 Al 12.5	34	0.46	Ge	FC]	0.20	591.12	0.74%	42.64
MoKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	125.44	2563.92	1.33%	2274.14
MoKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.23	LiF200	SC]	129.55	1537.29	1.33%	2394.90
MoKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	846.97	9608.93	1.33%	15600.59
MoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	1199.80	13611.84	1.33%	22099.51
MoKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	25.93	1270.31	1.33%	558.95
MoKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	36.05	1766.05	1.33%	777.07
MoLa1	[27 20	34	0.23	PET	FC]	1.88	132.97	1.33%	101.85
MoLa1	[27100	34	0.23	Ge	FC]	7.86	556.46	1.33%	426.25
MoLa1	[27100	34	0.23	PET	FC]	9.03	639.48	1.33%	489.84
MoLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	13.38	946.96	1.33%	725.37
MoLa1	[30 30	34	0.46	Ge	FC]	4.53	265.03	1.33%	247.36
MoLa1	[30 90	34	0.46	Ge	FC]	13.87	811.13	1.33%	757.08
CdKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	28.01	1451.99	0.88%	369.57
CdKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.23	LiF200	SC]	38.14	963.88	0.88%	528.26
CdKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	191.33	4765.35	0.88%	2647.46
CdKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	270.70	6742.21	0.88%	3745.74
CdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	40.52	1779.57	0.88%	583.02
CdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	55.58	2440.67	0.88%	799.60
CdLa1	[27100	34	0.23	PET	FC]	2.09	302.49	0.88%	158.24
CdLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	2.88	417.41	0.88%	218.36
CdLa1	[50 54	34	0.46	PET	FC]	2.48	249.74	0.88%	213.04
SnKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	12.32	1497.72	0.79%	275.76
SnKa1	[50 20	34	0.23	LiF200	SC]	24.53	2981.45	0.79%	548.95
SnKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.23	LiF200	SC]	19.12	1023.96	0.79%	453.04
SnKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	97.76	5174.53	0.79%	2314.26
SnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	138.57	7334.25	0.79%	3280.17
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	27.17	2286.23	0.79%	662.88
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	27.42	2307.44	0.79%	669.03
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	27.56	2319.06	0.79%	672.40
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	37.13	3124.53	0.79%	905.95
SnLa1	[27100	34	0.23	PET	FC]	4.92	635.68	0.79%	340.85

SnLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	7.35	948.52	0.79%	508.60
SnLa1	[50 54	34	0.23	PET	FC]	4.25	356.62	0.79%	326.78
SnLa1	[50 54	34	0.23	LiF200	FC]	4.48	376.20	0.79%	344.72
SnLa1	[50 54	34	0.46	PET	FC]	6.55	549.54	0.79%	503.56
SnLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	8.25	692.77	0.79%	634.80
SnLa1	[51 20	34	0.46	LiF200	FC]	2.99	250.99	0.79%	228.85
SnLa1	[51 52	34	0.46	LiF200	FC]	7.92	665.35	0.79%	606.66
SbKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	21.06	1679.37	0.90%	259.08
SbKa1	[50 20	34	0.23	LiF200	SC]	40.53	3231.23	0.90%	498.48
SbKa1	[60 10 Al 500.0	34	0.23	LiF200	SC]	32.78	1067.52	0.90%	422.12
SbKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	158.66	5120.79	0.90%	2044.52
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	238.22	7703.72	0.90%	3075.77
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	33.71	2291.26	0.45%	617.40
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	38.56	2450.07	0.65%	660.19
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	69.96	2366.12	1.49%	637.57
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	67.95	3301.23	0.90%	889.55
SbLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	20.90	2670.14	0.90%	1455.45
SbLa1	[40 67 Al 12.5	34	0.46	LiF200	FC]	5.14	636.25	1.30%	168.62
SbLa1	[50 10	34	0.23	LiF200	FC]	1.35	77.65	0.90%	74.70
SbLa1	[50 54	34	0.23	LiF200	FC]	6.91	400.39	0.90%	385.17
SbLa1	[50 54	34	0.46	PET	FC]	18.40	1460.96	0.90%	1405.42
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	12.58	746.31	0.90%	717.94
SbLa1	[51 20	34	0.46	LiF200	FC]	5.01	294.58	0.90%	281.47
SbLa1	[51 52	34	0.46	LiF200	FC]	12.66	758.90	0.90%	725.13
BaKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	12.67	1467.41	2.69%	67.60
BaKa1	[50 20	34	0.23	LiF200	SC]	24.77	2869.89	2.69%	132.20
BaKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	134.06	3880.43	2.69%	748.73
BaKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	208.48	6034.55	2.69%	1164.37
BaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	62.94	2346.28	2.69%	353.61
BaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	93.00	3467.27	2.69%	522.56
BaLa1	[50 10	34	0.23	LiF200	FC]	3.61	56.00	2.69%	68.51
BaLa1	[50 54	34	0.23	LiF200	FC]	17.38	269.68	2.69%	329.93
BaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	29.09	451.44	2.69%	552.31
BaLa1	[51 52	34	0.46	LiF200	FC]	28.50	450.61	2.69%	541.43
LaKa1	[50 10	34	0.23	LiF200	SC]	1.90	676.95	0.85%	22.36
LaKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	21.22	1642.61	0.85%	265.45
LaKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	34.48	2668.96	0.85%	431.31
LaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	9.99	975.84	0.85%	125.77
LaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	15.00	1464.98	0.85%	188.82
LaLa1	[50 54	34	0.23	LiF200	FC]	4.70	142.82	0.85%	180.09
LaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	7.07	214.98	0.85%	271.09
LaLa1	[51 52	34	0.46	LiF200	FC]	7.69	238.84	0.85%	295.38
NdKa1	[60 45	34	0.23	LiF200	SC]	17.51	2282.97	0.86%	195.02
NdKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	26.17	3412.25	0.86%	291.48
NdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.23	LiF200	SC]	7.52	1170.67	0.86%	83.92

NdLa1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]	12.05	295.55	0.86%	400.00
NdLa1	[51 52	34 0.46	LiF200	FC]	13.24	333.05	0.86%	440.84
NdLa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	8.16	162.69	0.86%	274.17
NdLa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	11.37	226.64	0.86%	381.95
TaLa1	[20100	34 0.23	LiF200	SC]	14.44	4440.43	0.88%	473.32
TaLa1	[20100	34 0.46	LiF200	SC]	19.03	5851.23	0.88%	623.70
TaLa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	9.57	271.71	0.88%	332.15
TaLa1	[60 15 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	8.81	230.54	0.88%	313.83
TaLa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	52.98	1136.88	0.88%	1866.37
TaLa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	71.25	1528.95	0.88%	2510.01
TaLa1	[60 45 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	26.98	705.93	0.88%	960.98
PbLa1	[50 10	34 0.23	LiF200	SC]	142.88	553.77	3.71%	533.33
PbLa1	[60 10 Al 500.0	34 0.46	LiF200	SC]	145.13	418.41	3.71%	547.43
PbLa1	[60 45	34 0.23	LiF200	SC]	864.90	2272.88	3.71%	3255.23
PbLa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]	1176.69	3092.25	3.71%	4428.74

4.2.2 AMOSTRAS PARA TESTES DE VALIDAÇÃO

Na tentativa de validar os procedimentos adotados pelo software IILXRF procedeu-se a análise de amostras obtidas a partir de misturas de óxidos prensados com H_3BO_3 , cujas identificações resumidas são apresentadas nas figuras que seguem juntamente com o quadro de determinação elemental encontrado. Em todos os casos foi fixada uma percentagem de 15% de Boro (não analisado por FRX), pois em todas as amostras foi colocado a mesma quantidade de H_3BO_3 . Observou-se que em todas as situações a determinação quantitativa do Oxigênio foi deficitária.

4.2.2.1 AMOSTRA 1B

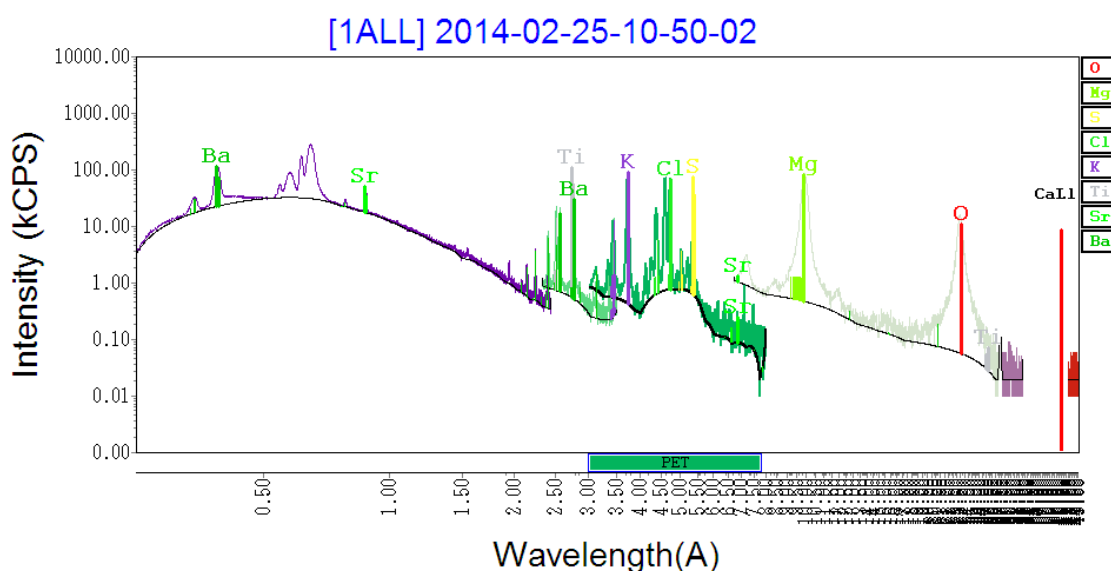


FIGURA 4.14 Identificação elemental para a Amostra 1B

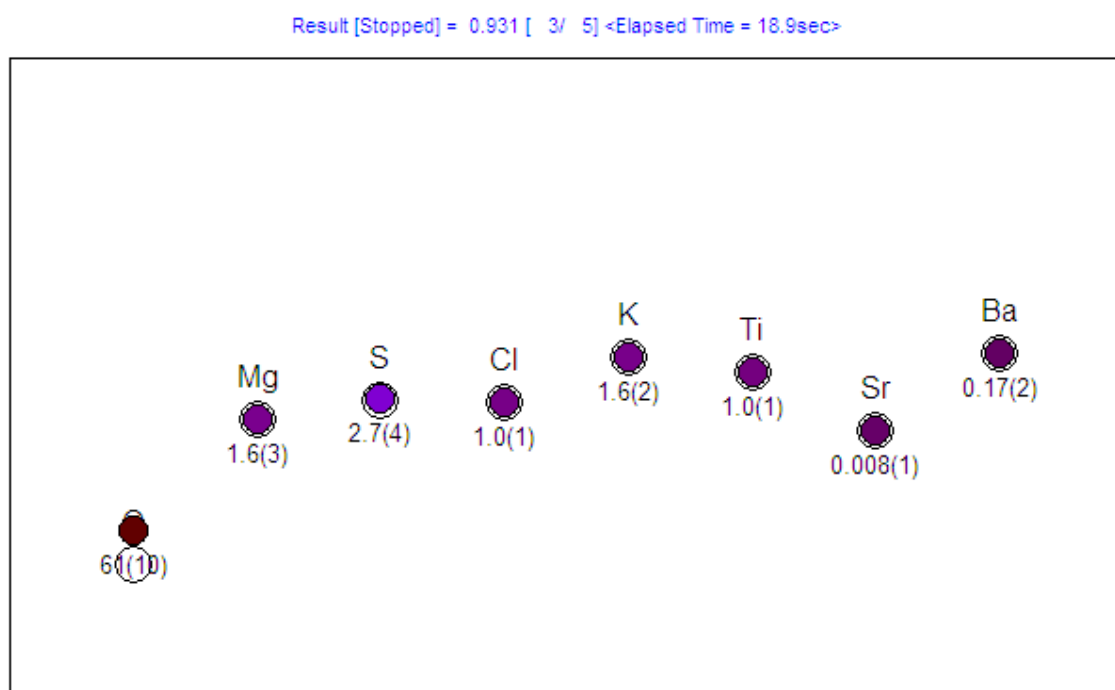


FIGURA 4.15 Determinação elemental para a Amostra 1B

4.2.2.2 AMOSTRA 2B

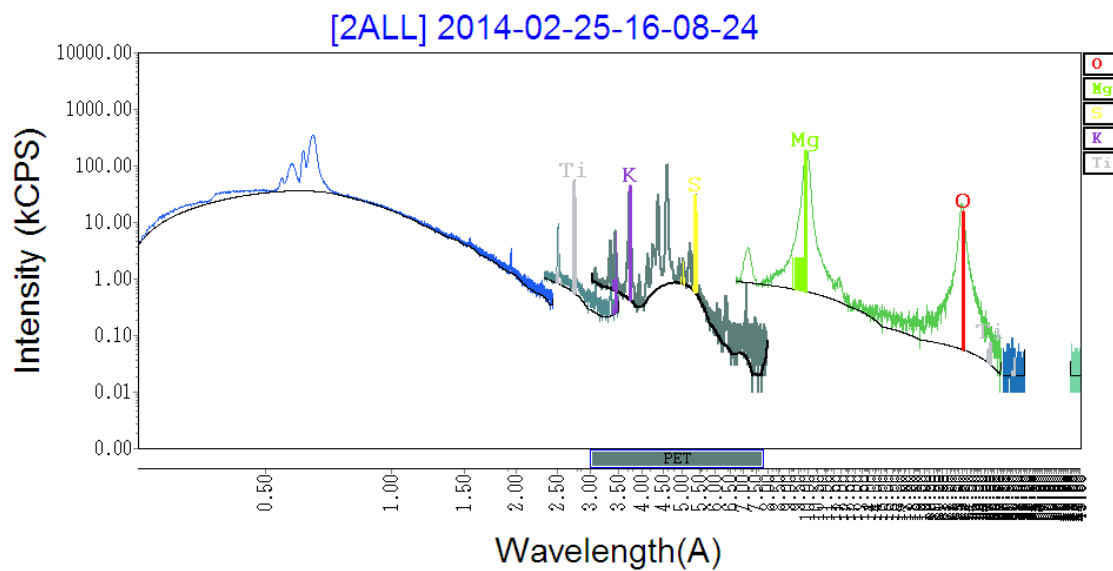


FIGURA 4.16 Identificação elemental para a Amostra 2B

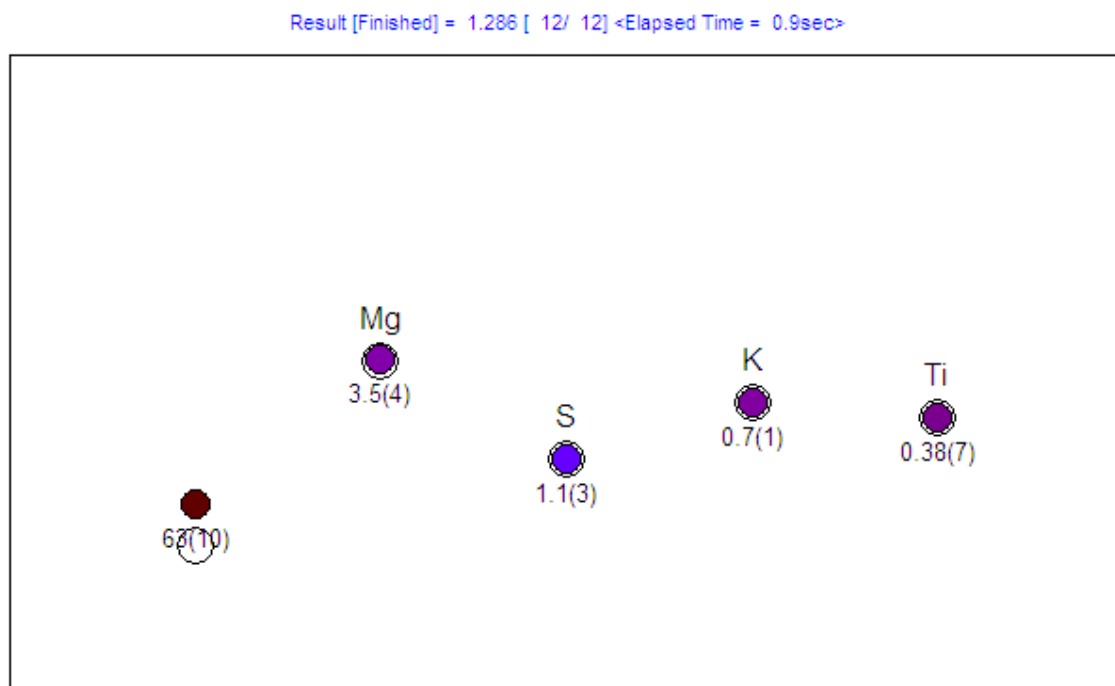


FIGURA 4.17 Determinação elemental para a Amostra 2B

4.2.2.3

4.2.2.4 AMOSTRA 3B

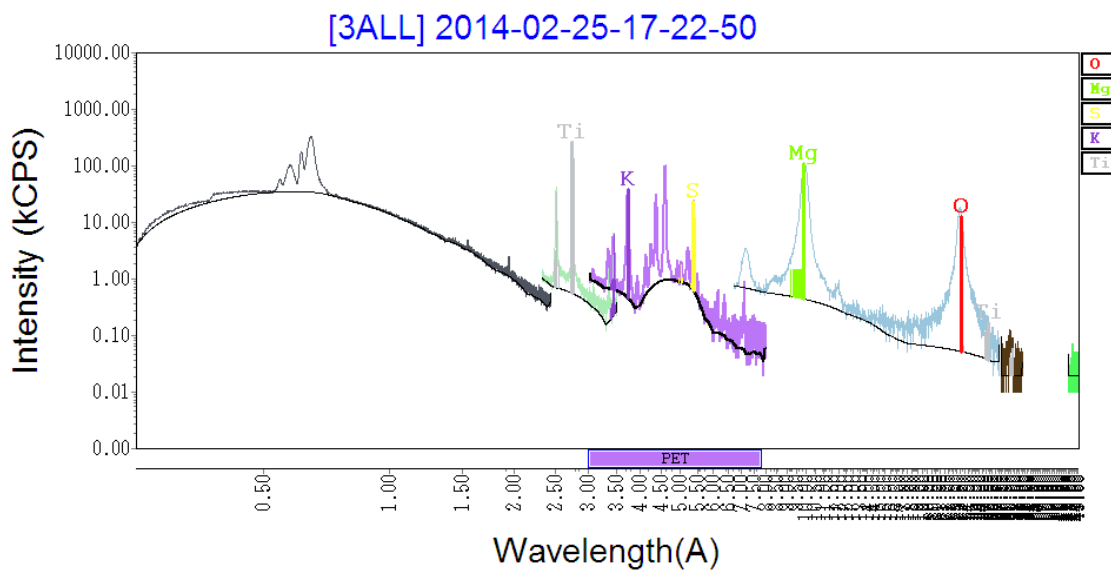


FIGURA 4.18 Identificação elemental para a Amostra 3B

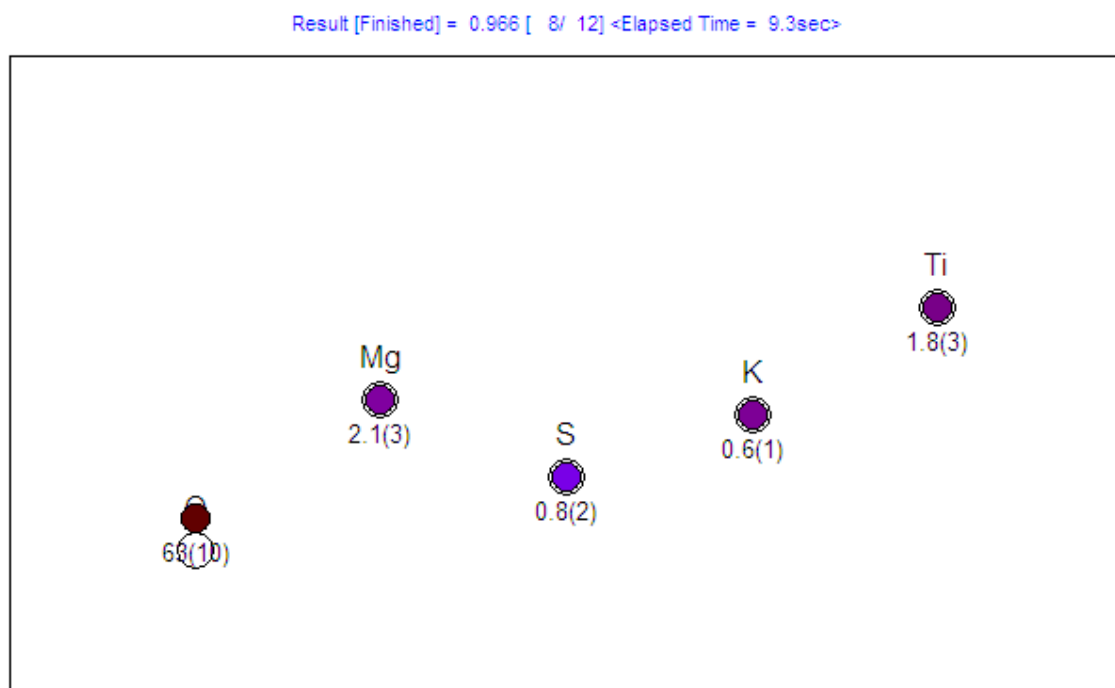


FIGURA 4.19 Determinação elemental para a Amostra 3B

4.2.2.5 AMOSTRA 4B

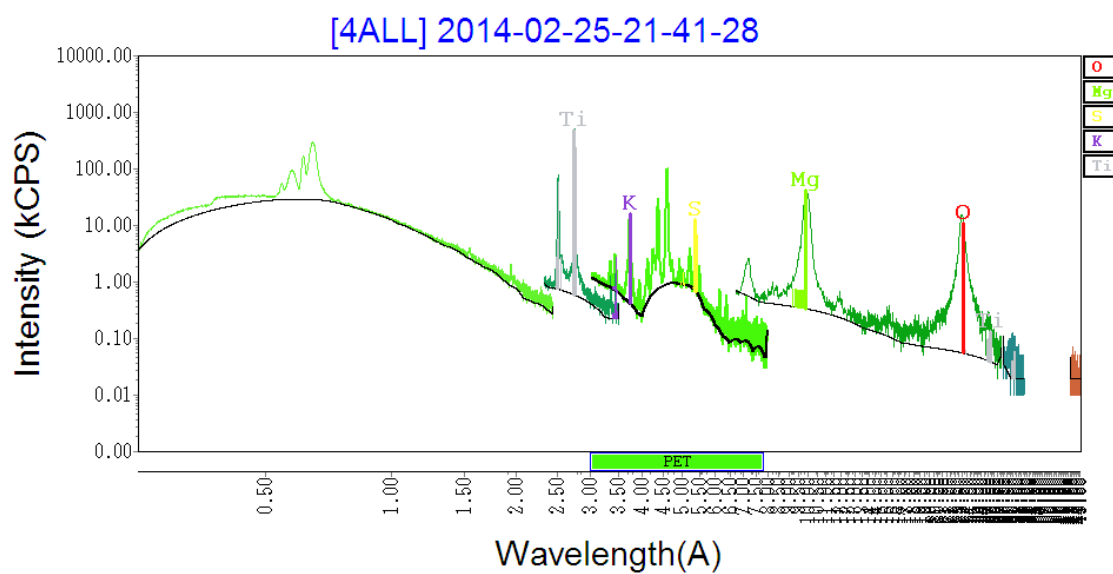


FIGURA 4.20 Identificação elemental para a Amostra 4B

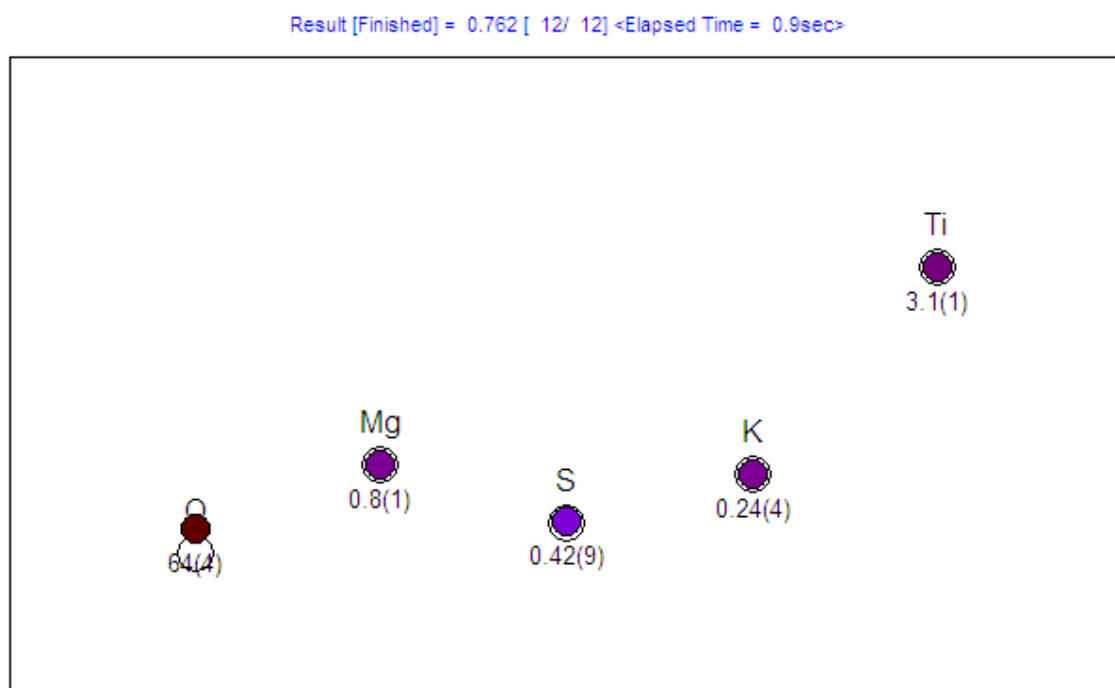


FIGURA 4.21 Determinação elemental para a Amostra 4B

4.2.2.6 AMOSTRAS 5B

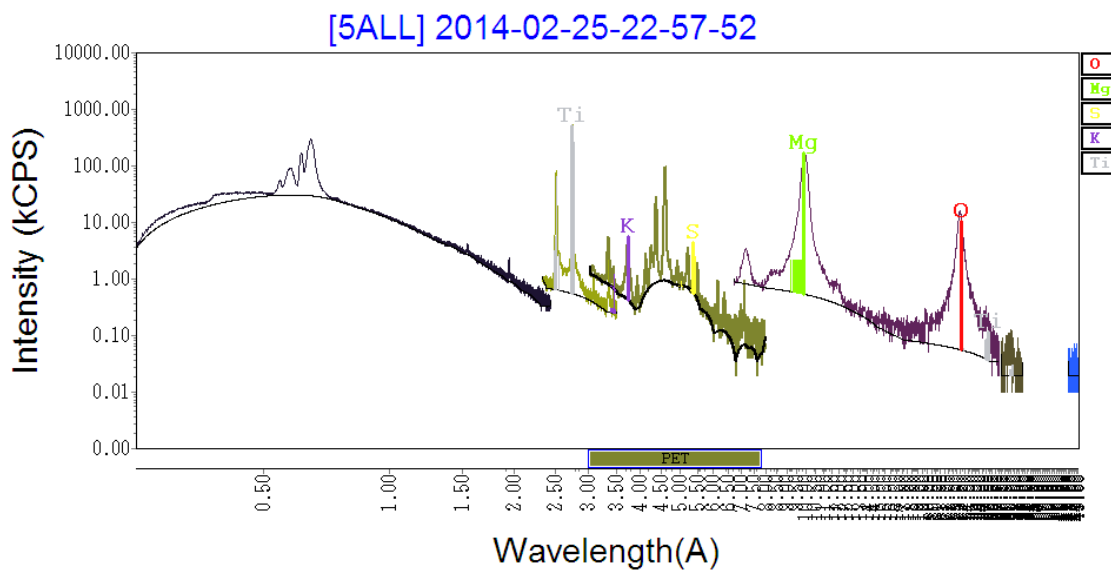


FIGURA 4.22 Identificação elemental para a Amostra 5B

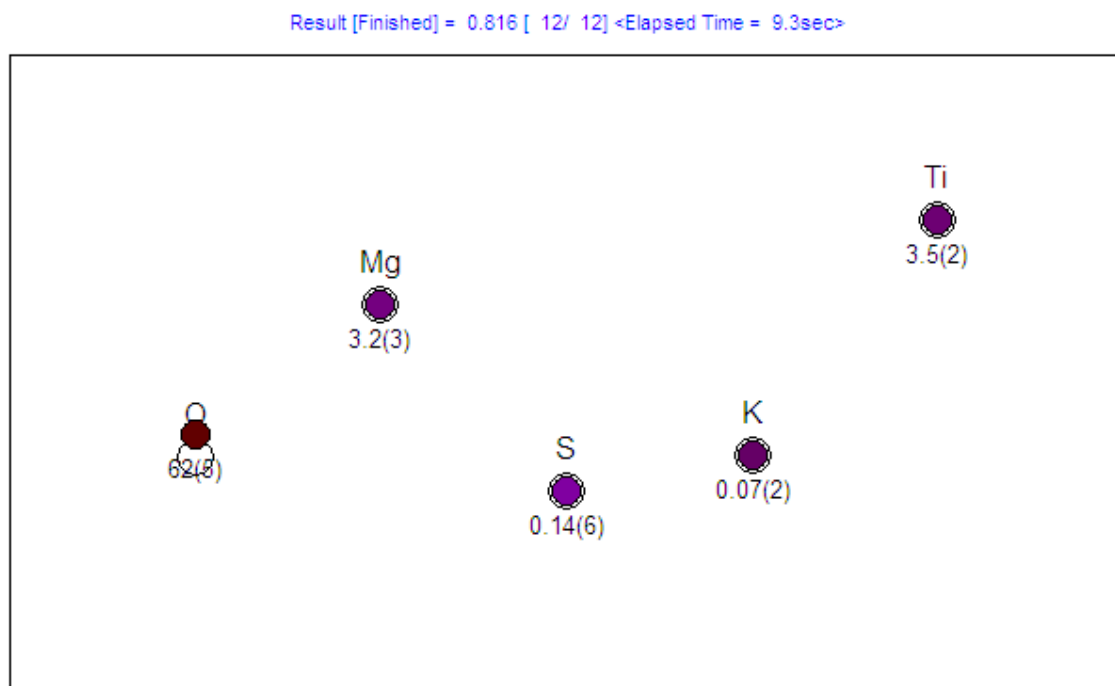


FIGURA 4.23 Determinação elemental para a Amostra 5B

4.2.2.7 AMOSTRA 6B

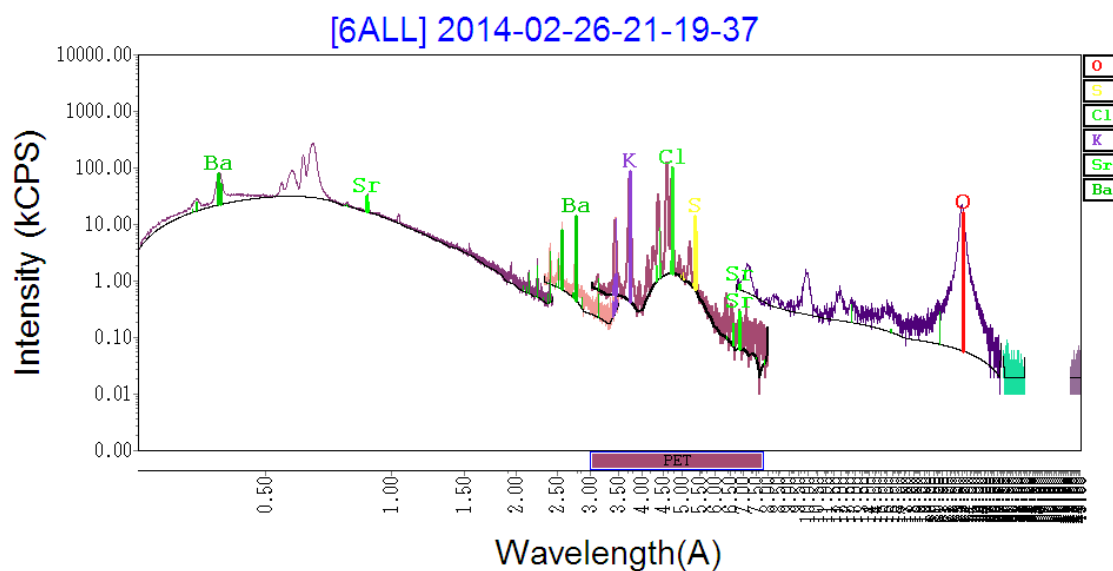


FIGURA 4.24 Identificação elemental para a Amostra 6B

Result [Finished] = 1.291 [12/ 12] <Elapsed Time = 1.0sec>

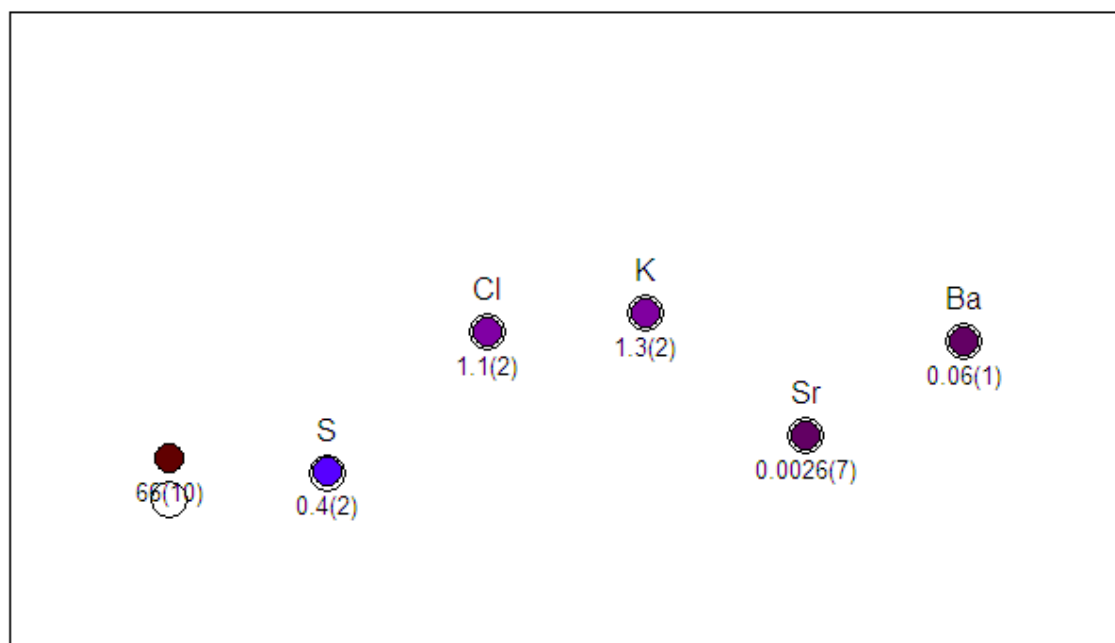


FIGURA 4.25 Determinação elemental para a Amostra 6B

4.2.2.8 AMOSTRA 7B

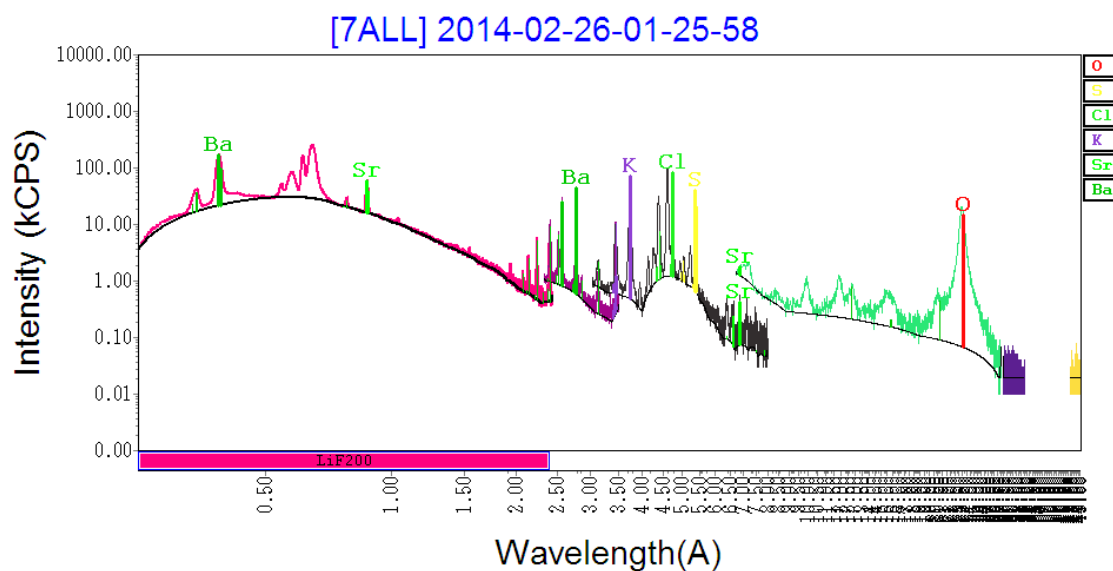


FIGURA 4.26 Identificação elemental para a Amostra 7B

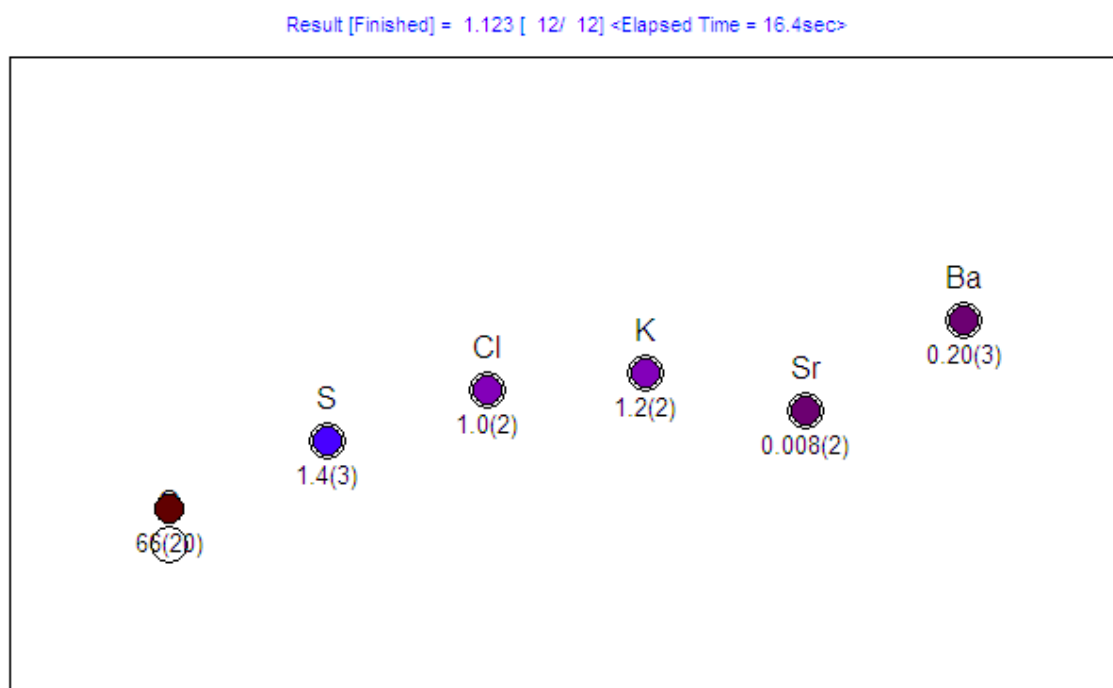


FIGURA 4.27 Determinação elemental para a Amostra 7B

4.2.2.9 AMOSTRA 8B

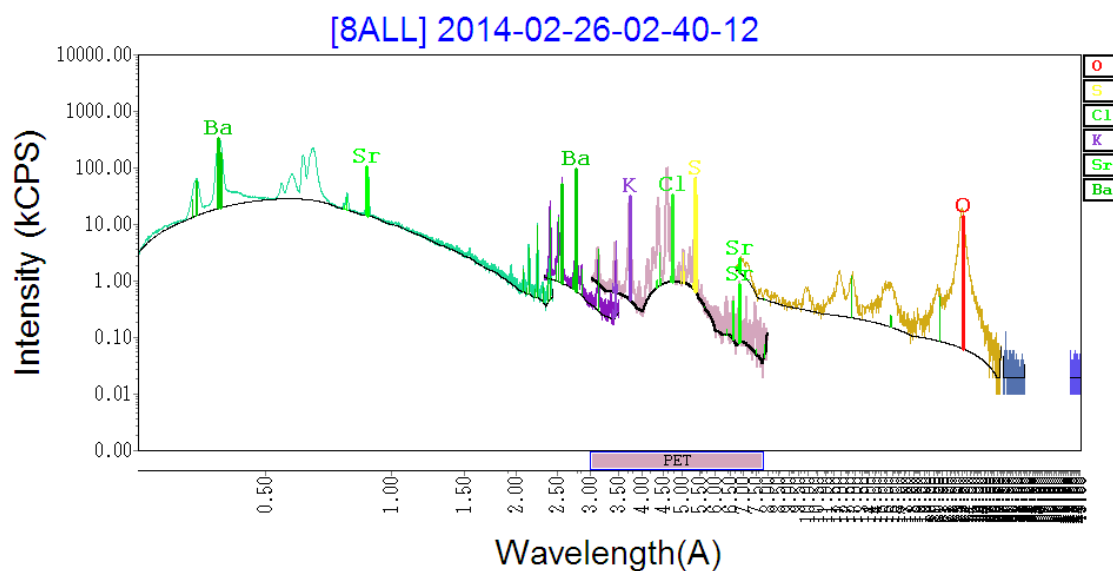


FIGURA 4.28 Identificação elemental para a Amostra 8B

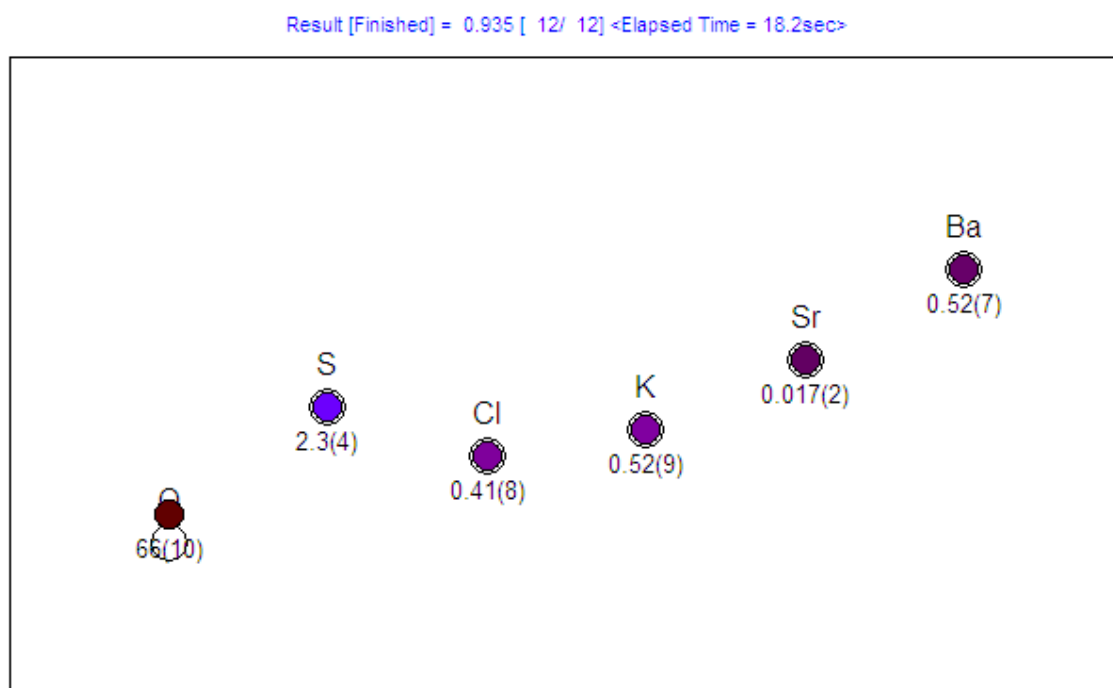


FIGURA 4.29 Determinação elemental para a Amostra 8B

4.2.2.10 AMOSTRA 9B

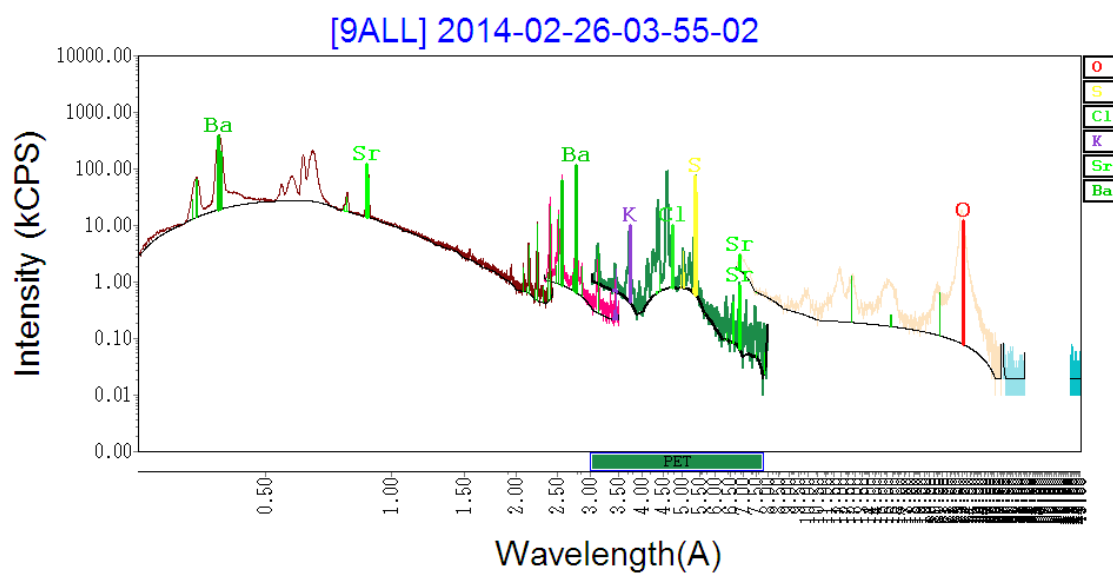


FIGURA 4.30 Identificação elemental para a Amostra 9B

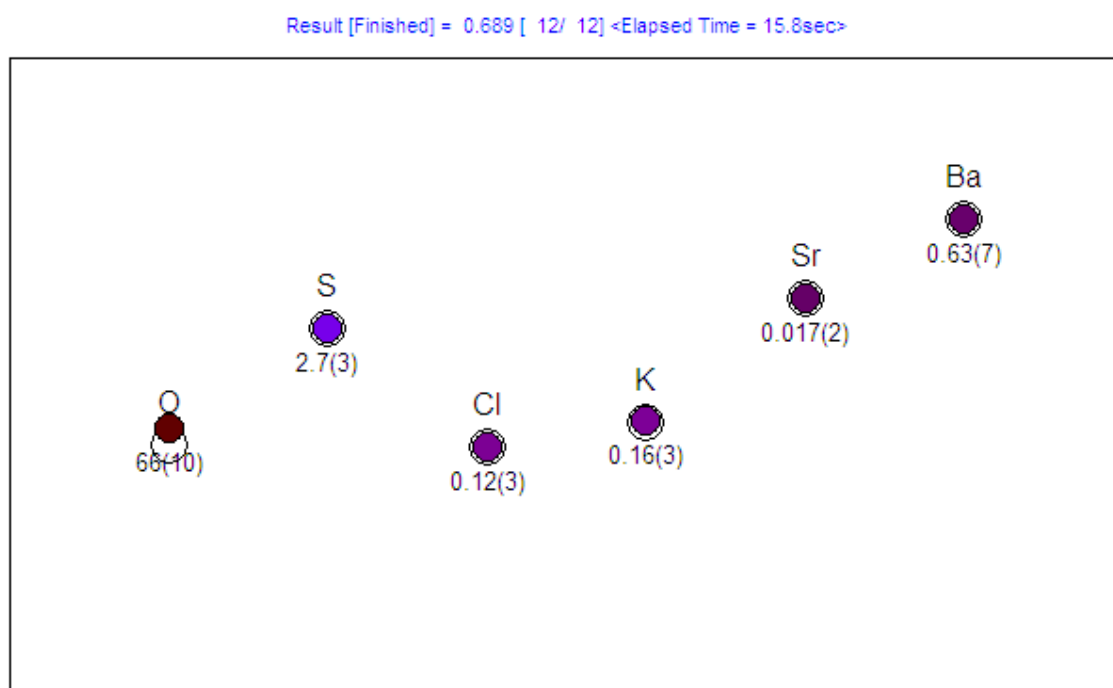


FIGURA 4.31 Determinação elemental para a Amostra 9B

4.3 VALIDAÇÃO DO SOFTWARE IILXRF

A comparação entre as diversas medidas encontram-se nas tabelas a seguir. São apresentados os elementos, os resultados utilizando-se as rotinas FASTVAC34 e ALLELEMENTS (S4PIONEER), via refinamento Rietveld no programa TOPAS (BRUKER), via IILXRF e os valores esperados (originalmente constituídos para as misturas.

TABELA 4.2 Comparações para a Amostra 1B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	73.20	69.90	72.66	61.00	72.30
Na	0.06	-	-	-	-
Mg	2.77	2.69	1.11	1.60	1.17
Si	-	0.03	-	-	-
P	0.01	-	-	-	-
S	0.55	0.58	0.65	2.70	0.64
Cl	1.81	1.53	0.58	1.00	0.94
K	1.31	1.67	1.41	1.60	1.94
Ca	0.02	0.03	-	-	-
Ti	1.02	1.06	1.72	1.00	1.19
Sr	0.01	0.01	-	0.01	-
I	0.02	-	-	-	-
Ba	0.91	1.03	1.44	0.17	1.15

TABELA 4.3 Comparações para a Amostra 2B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	69.86	69.90	73.39	63.00	73.25
Na	0.04	-	-	-	-
Mg	5.51	5.88	3.20	3.50	2.67
Si	-	0.03	-	-	-
S	0.41	0.25	0.66	1.10	0.84
Cl	0.02	-	-	-	0.94
K	0.75	0.78	0.08	0.70	2.04
Ca	0.05	0.05	-	-	-
Ti	0.44	0.45	0.69	0.38	0.48
I	0.01	-	-	-	-

TABELA 4.4 Comparações para a Amostra 3B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	69.86	69.90	73.43	63.00	73.32
Na	0.03	-	-	-	-
Mg	3.32	3.45	1.43	2.10	1.75
Si	-	0.03	-	-	-
P	0.01	-	-	-	-
S	0.31	0.19	0.46	0.80	0.55
Cl	0.02	-	-	-	-
K	0.61	0.63	1.13	0.60	1.33
Ca	0.03	0.03	-	-	-
Ti	2.19	2.20	3.12	1.80	2.39
I	0.01	-	-	-	-
Ba	0.02	-	-	-	-

TABELA 4.5 Comparações para a Amostra 4B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	69.86	69.90	73.49	64.00	73.39
Na	0.02	-	-	-	-
Mg	1.14	1.32	0.85	0.80	0.85
Si	-	0.02	-	-	-
P	0.01	0.00	-	-	-
S	0.15	0.09	0.11	0.40	0.29
Cl	0.03	-	-	-	-
K	0.25	0.26	0.27	0.24	0.70
Ca	0.02	0.02	-	-	-
Ti	3.59	3.88	4.84	3.10	4.16
I	0.01	-	-	-	-
Ba	0.06	-	-	-	-

TABELA 4.6 Comparações para a Amostra 5B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	68.86	69.90	73.51	62.00	73.44
Na	0.03	-	-	-	-

Mg	3.10	5.47	2.43	3.20	0.30
Si	-	0.03	-	-	-
P	0.01	0.01	-	-	-
S	0.30	0.03	0.02	0.14	0.10
Cl	0.01	-	-	-	-
K	0.62	0.08	0.04	0.07	0.24
Ca	0.03	0.06	-	-	-
Ti	2.15	4.24	3.57	3.50	5.32
I	0.01	-	-	-	-
Ba	0.02	-	-	-	-

TABELA 4.7 Comparações para a Amostra 6B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.66	-	15.66
O	69.86	69.90	69.93	66.00	69.79
Na	0.04	0.05	-	-	-
Mg	0.03	0.04	-	-	-
S	0.18	0.11	0.21	0.40	0.13
Cl	2.32	2.19	4.06	1.10	4.24
K	1.65	1.60	4.47	1.30	4.67
Ti	0.01	0.01	-	-	-
Sr	0.01	0.01	-	0.00	-
I	0.02	-	-	-	-
Ba	0.52	0.51	0.89	0.06	0.57

TABELA 4.8 Comparações para a Amostra 7B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.66	-	15.66
O	69.89	69.90	70.71	66.00	70.32
Na	0.08	0.10	-	-	-
Mg	0.02	0.02	-	-	-
S	0.49	0.33	0.60	1.40	0.40
Cl	1.75	1.80	2.71	1.00	3.29
K	1.25	1.32	2.99	1.20	3.63
Ti	0.01	-	-	-	-
Sr	0.02	0.02	-	0.01	-
I	0.03	-	-	-	-
Ba	1.57	1.65	2.56	0.20	1.73

TABELA 4.9 Comparações para a Amostra 8B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38		4.38
B	15.70	15.70	15.65		15.65
O	69.86	69.90	71.83	66.00	71.37
Na	0.11	0.12			-
Mg	0.02	0.02			-
S	0.93	0.58	1.17	2.30	0.94
Cl	0.76	0.71	0.72	0.41	1.42
K	0.58	0.58	0.79	0.52	1.56
Ti	0.01				-
Sr	0.05	0.04		0.02	-
I	0.05				-
Ba	3.46	3.42	5.01	0.52	4.02

TABELA 4.10 Comparações para a Amostra 9B

Elemento	FASTVAC34 (%g)	ALLELEMENTS (%g)	Topas (%g)	IILXRF (%g)	Esperado (%g)
H	4.40	4.40	4.38	-	4.38
B	15.70	15.70	15.65	-	15.65
O	69.86	69.90	72.15	66.00	71.90
Na	0.14	0.14	-	-	-
Mg	0.01	-	-	-	-
Al	0.01	-	-	-	-
S	1.07	0.68	1.33	2.70	1.20
Cl	0.21	0.20	0.19	0.12	0.49
K	0.16	0.17	0.21	0.16	0.54
Ti	0.01	-	-	-	-
Sr	0.06	0.05	-	0.02	-
I	0.06	-	-	-	-
Ba	3.97	3.95	5.68	0.63	5.15

Observou-se uma ampla variação na faixa de valores tanto para o método proposto pelo software IILXRF quanto para os outros métodos escolhidos, sendo possível observar que entre os métodos FASTVAC34 e ALLELEMENTS (dois métodos nativos do equipamento da Bruker) houve uma discordância entre os mesmos de, em média, 22%.

5 CONCLUSÕES

A determinação das sensibilidades das diversas linhas de análise para FRX foram obtidas dentro do esperado.

Os resultados de quantificação elemental foram possíveis de obtenção em todos os casos selecionados.

O software IILXRF na versão atual não concordou com os resultados das demais medidas necessitando dessa forma de um aprofundamento de suas rotinas. Embora tenha obtidos valores coerentes para as amostras monitoras num trabalho anterior não os fez apropriadamente para um conjunto de amostras diferenciadas.

Embora os resultados não tenham sido satisfatórios, o estudo da metodologia de determinação elemental via parâmetros fundamentais ajudou no domínio dessa metodologia.

6 ANEXO

6.1.1 CONJUNTO 2

1.1. Amostra 2

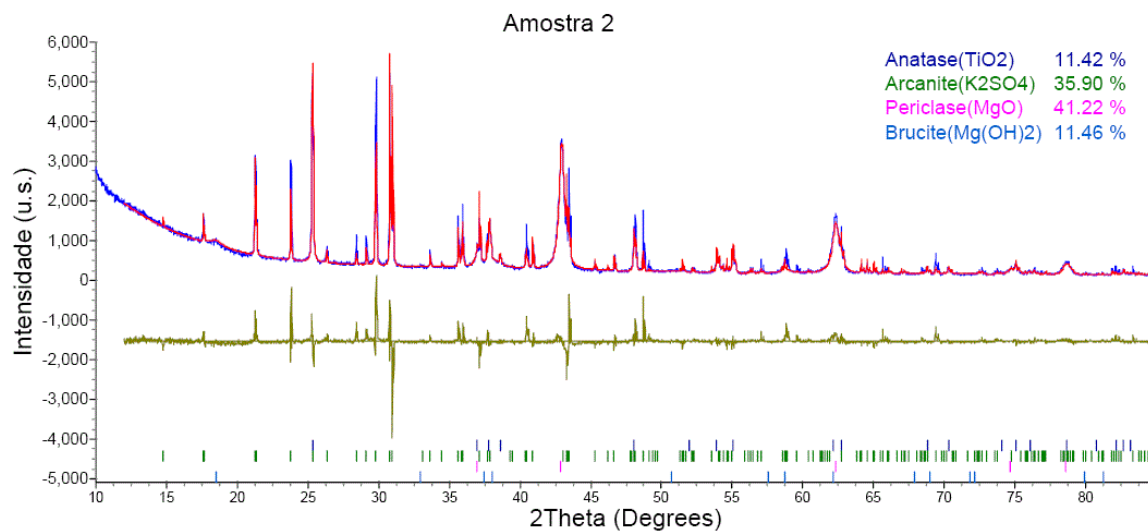


FIGURA 6.1 Refinamento para a Amostra 2

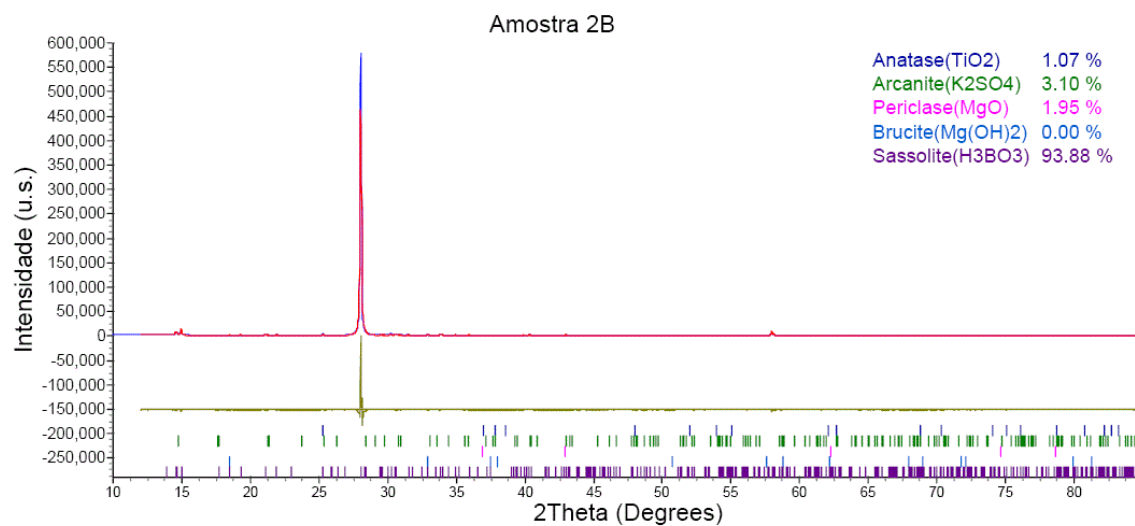


FIGURA 6.2 Refinamento para a Amostra 2B

6.1.2 AMOSTRA 3

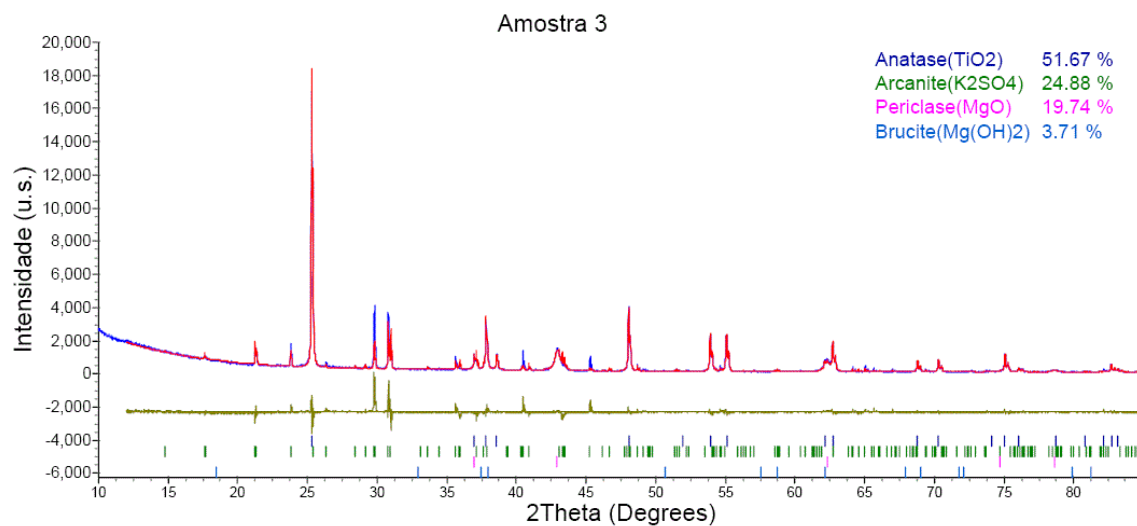


FIGURA 6.3 Refinamento para a Amostra 3

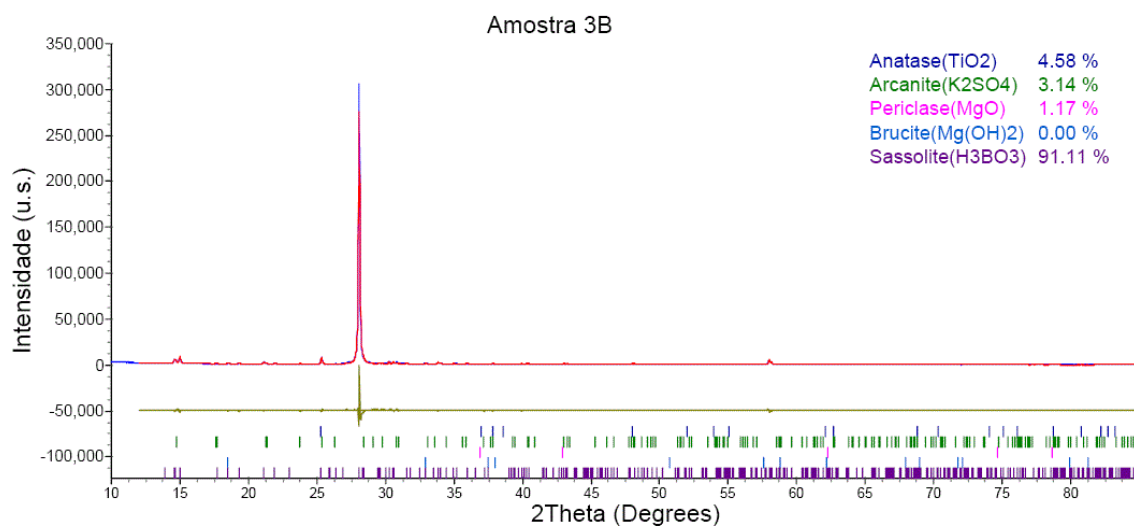


FIGURA 6.4 Refinamento para a Amostra 3B

6.1.3 AMOSTRA 4

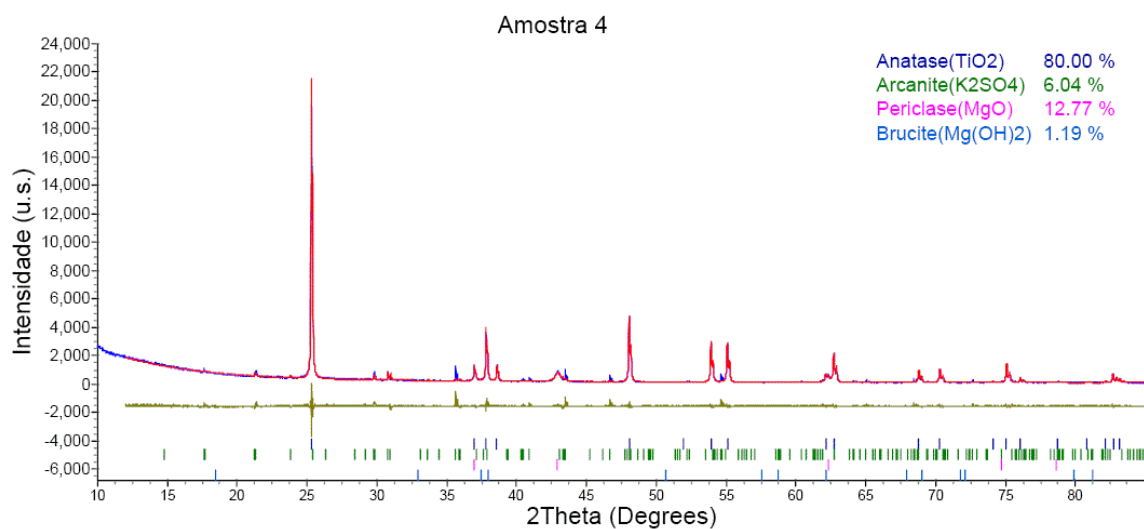


FIGURA 6.5 Refinamento para a Amostra 4

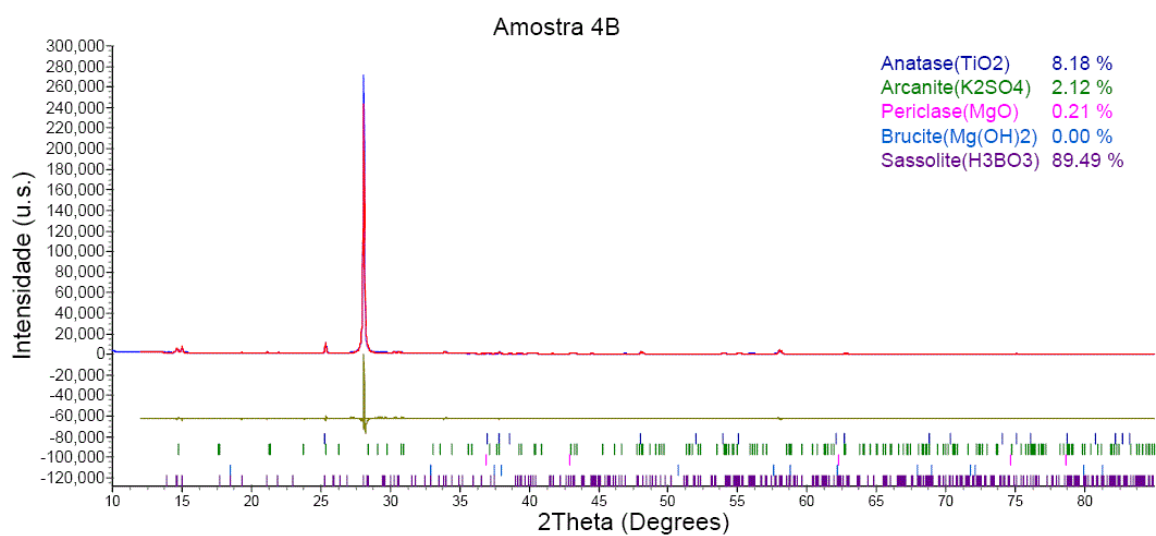


FIGURA 6.6 Refinamento para a Amostra 4B

6.1.4 AMOSTRA 5

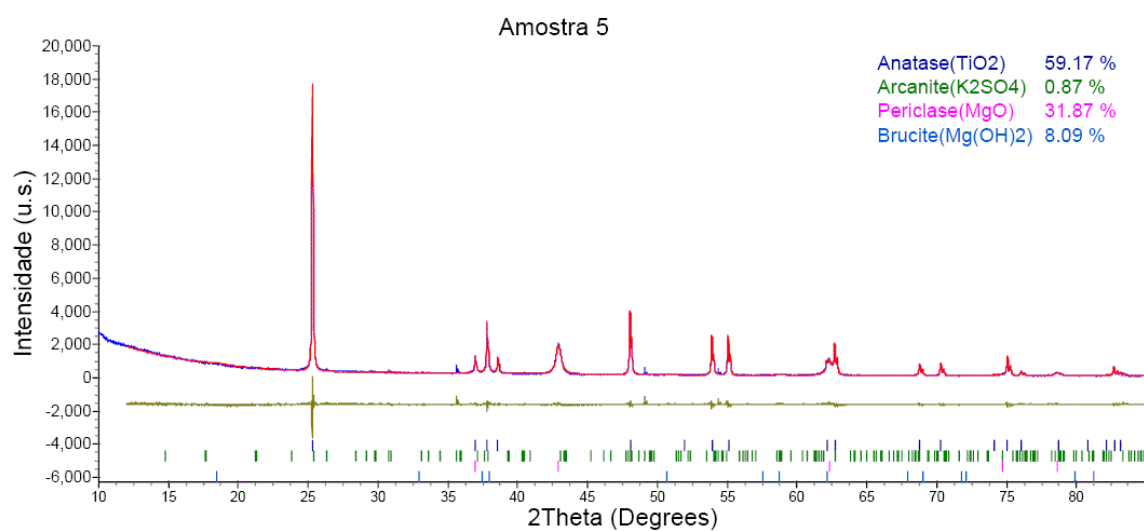


FIGURA 6.7 Refinamento para a Amostra 5

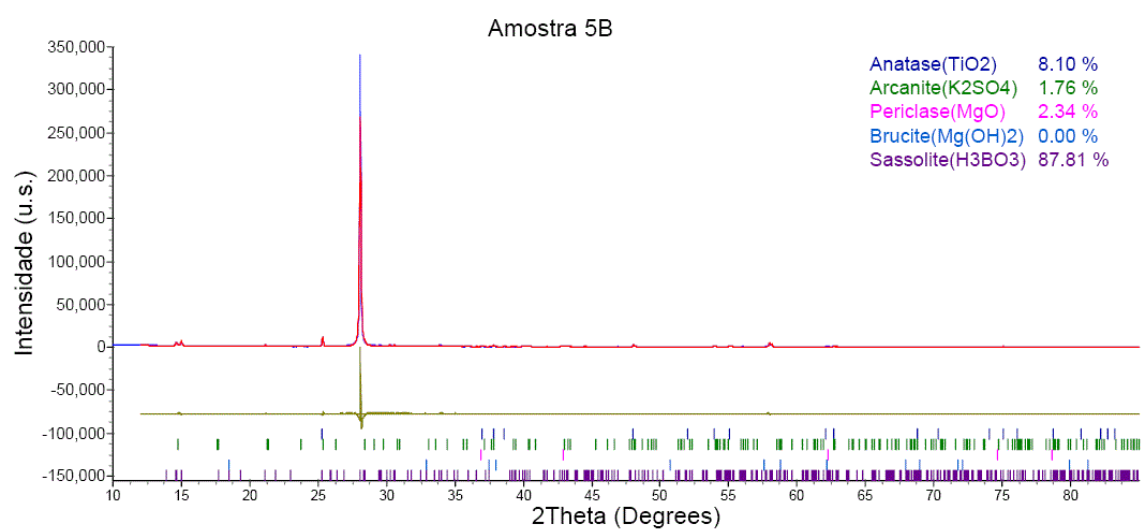


FIGURA 6.8 Refinamento para a Amostra 5B

6.1.5 AMOSTRA 6

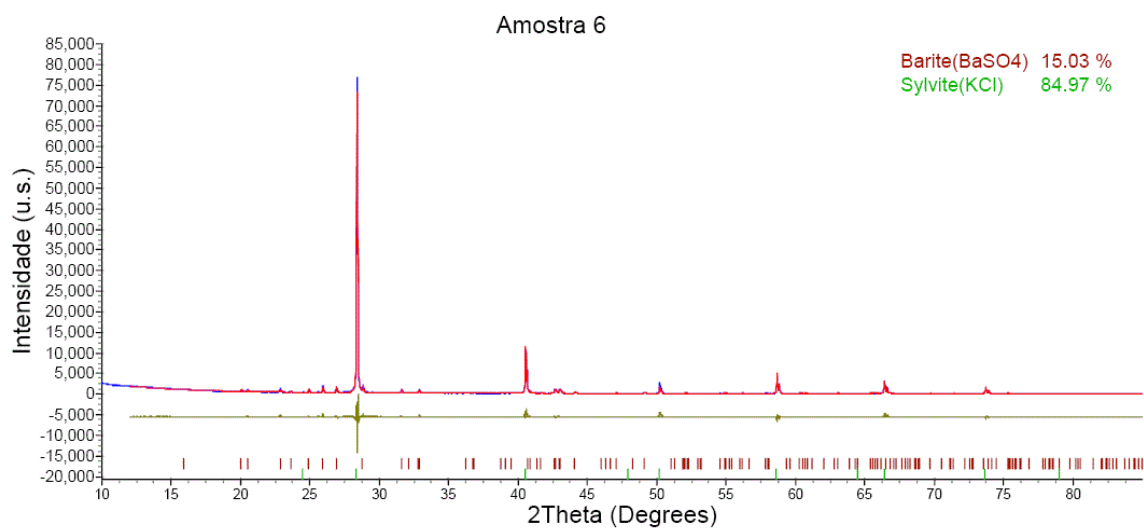


FIGURA 6.9 Refinamento para a Amostra 6

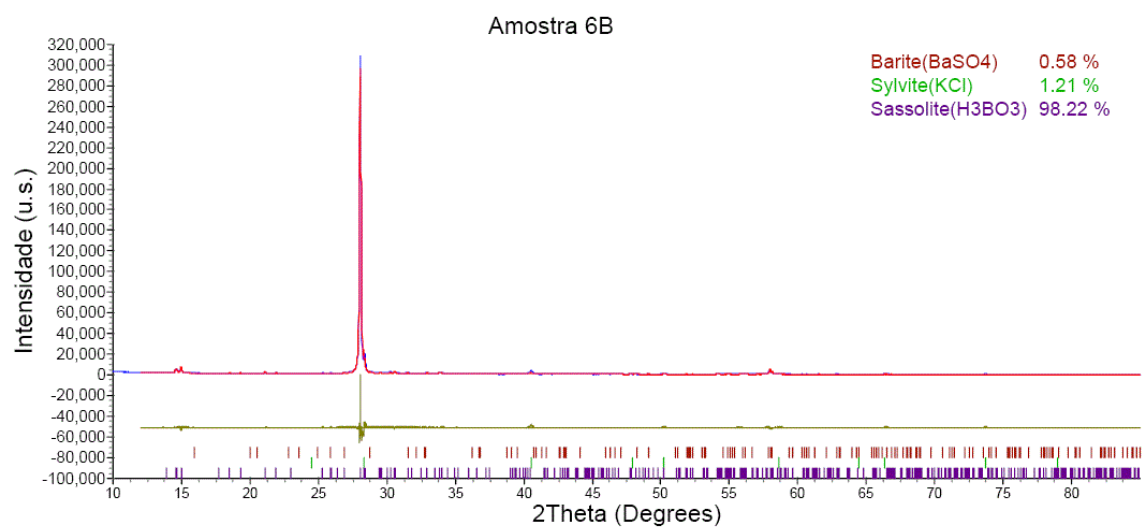


FIGURA 6.10 Refinamento para a Amostra 6B

6.1.6 AMOSTRA 7

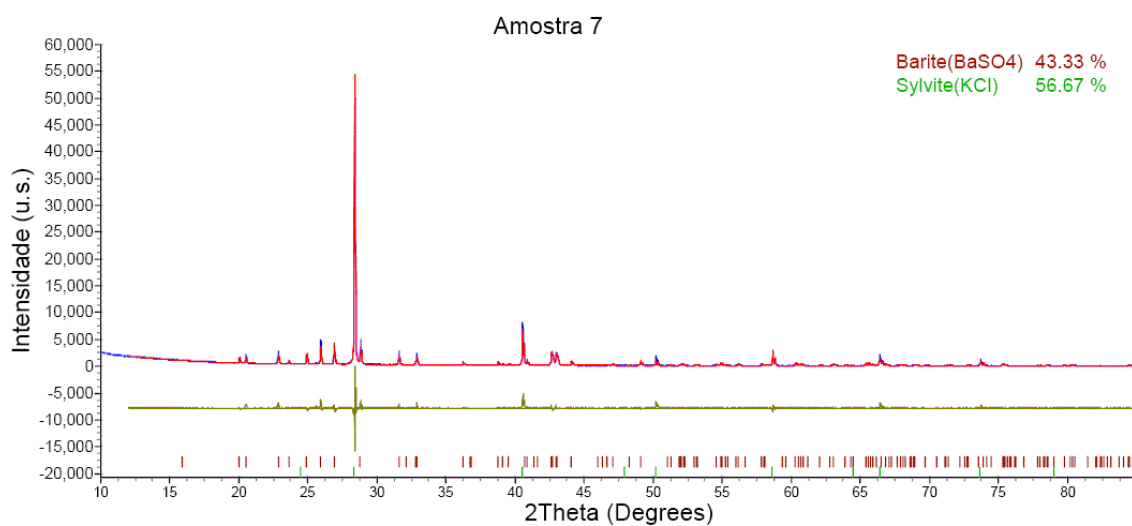


FIGURA 6.11 Refinamento para a Amostra 7

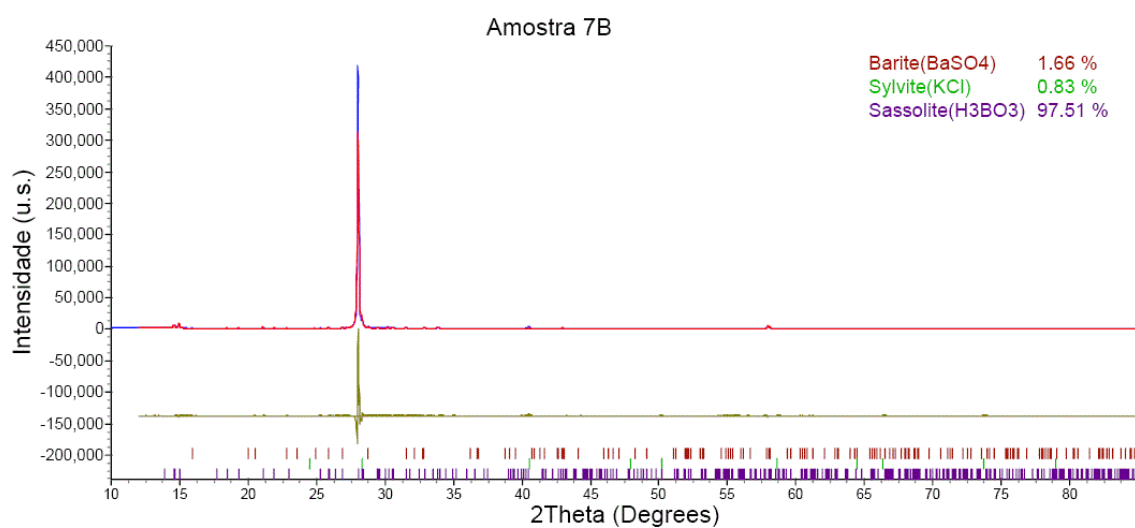


FIGURA 6.12 Refinamento para a Amostra 7B

6.1.7 AMOSTRA 8

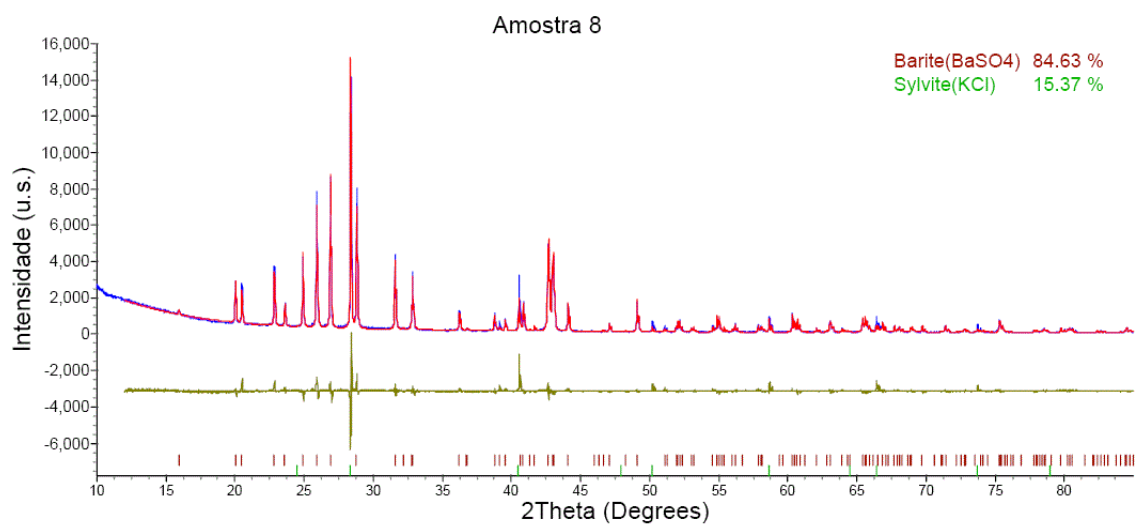


FIGURA 6.13 Refinamento para a Amostra 8

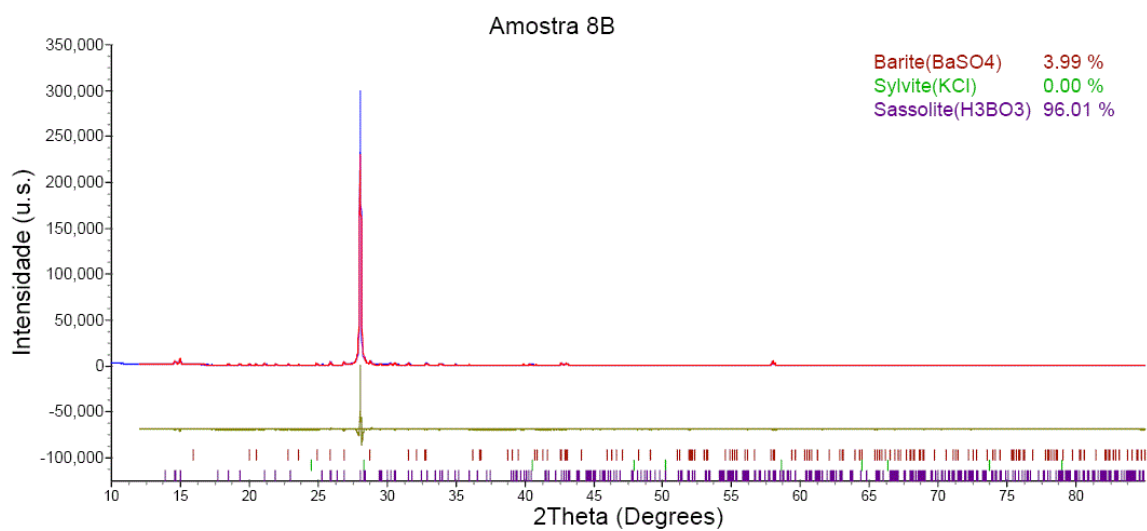


FIGURA 6.14 Refinamento para a Amostra 8B

6.1.8 AMOSTRA 9

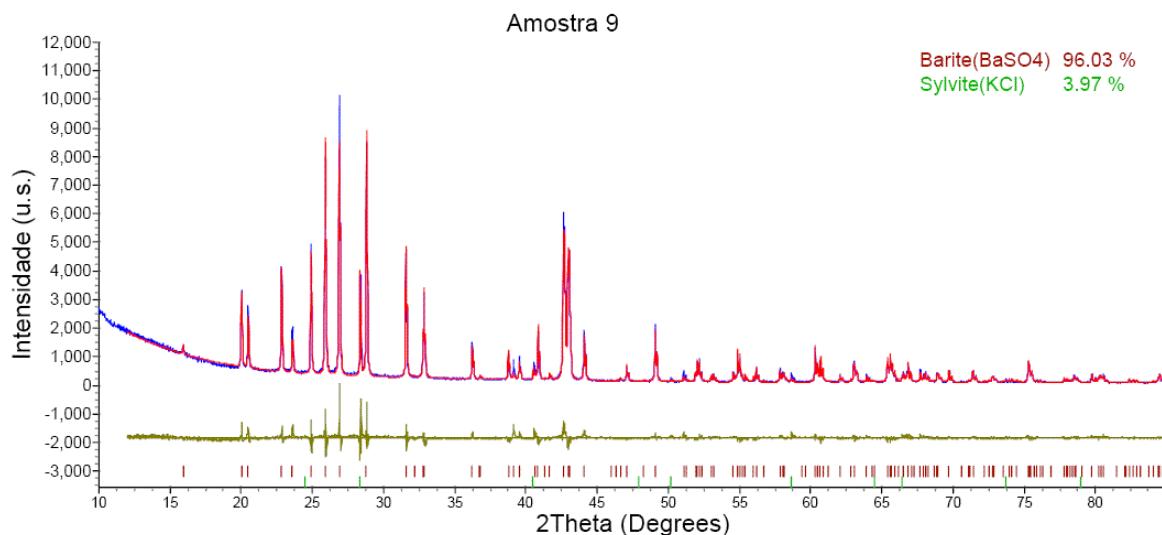


FIGURA 6.15 Refinamento para a Amostra 9

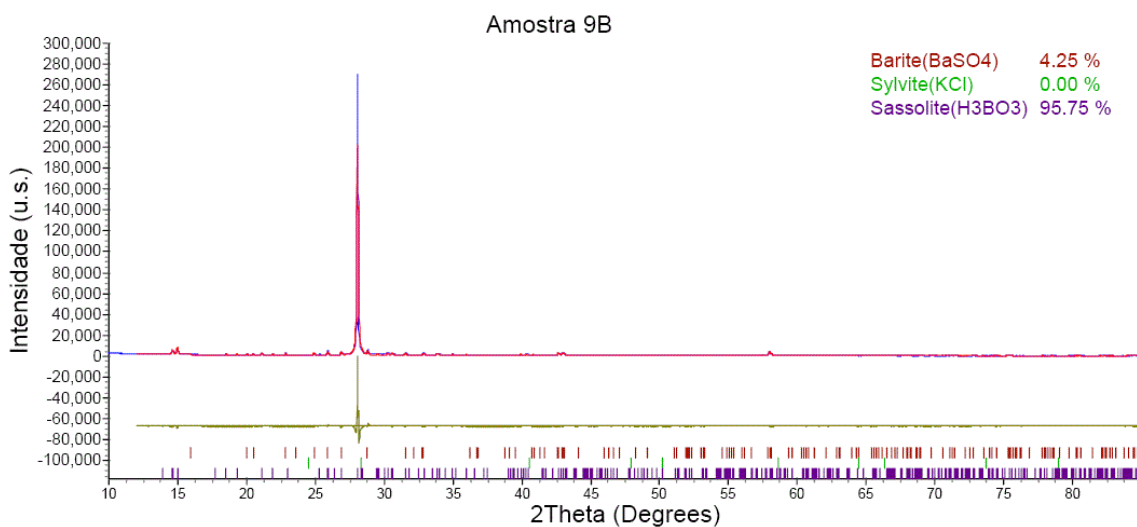


FIGURA 6.16 Refinamento para a Amostra 9B

A determinação quantitativa de fases, em todos os casos foi possível, todavia nas amostras prensadas com H_3BO_3 , como esperado observou-se uma forte orientação cristalográfica, além de não ser possível em vários casos a determinação de uma ou outra fase cristalina da mistura muito provavelmente devido a esse efeito de orientação.

BIBLIOGRAFIA

1. CRISS, J. W.; BIRKS, L. S.; GILFRICH, J. V. Versatile X-Ray Analysis Program Combining Fundamental Parameters and Empirical Coefficients. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 33-37, Janeiro 1978.
2. SHIRAIWA, T.; FUJINO, N. Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 5, p. 886-899, Outubro, 1966.
3. CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 1080-1086, junho 1968.
4. ROENTGEN, W. C. Uebereine nue Art von Strahlen. **Proceedings of the Würzburg Phisico Medical Society**, 1895.
5. SIEGBAHN, M. **Spektroskopie Der Röntgenstrahlen**. Berlin: SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH, 1931.
6. BAMBYNEK, W. et al. X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. **Reviews Of Modern Physics**, v. 44, n.4, p. 716-813, 1972.
7. GERWARD, L. Empirical Absorption Equations for Use in X-Ray Spectrometric Analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 15, p. 29-33, 1986.
8. BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, p. 78-124, 1967.
9. BEARDEN, J. A.; BURR, A. F. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, p. 125-142, 1967.
10. HUBBELL, J. H. et al. A Review, Bibliography, and Tabulation Of K,L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 23, n.2, p. 339-364, 1994.
11. HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-Ray Interactions:Photoabsoprtion, Scattering, Transmission, And Reflection At E=50-30000 eV, Z=1-92. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, p. 181-342, 1993.
12. ARAI, T. Analytical Precision and Accuracy in X-Ray Fluorescence Analysis. **The**

- Rigaku Journal**; v. 21, p. 26-38, 2004.
13. SHACKELY, M. S. **X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) In Geoarchaeology**. New York: Springer Science+Business Media, 2011.
 14. MACHADO, R. **Pacote IILCODE**. Autor. [S.l.]. 2006.
 15. MARTINS, R. D. A. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 373-391, Dezembro 1998.
 16. JENKINS, R. **Introduction to x-ray Powder Diffractometry**. Canadá: John Wiley e Sons, 1999.
 17. LACHANCE, G. R. Correction procedures using influence coefficients in X ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica**, v. 48B, n. 3, p. 343-357, 1993.
 18. SITKO, R.; BEATA, Z. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: SHARMA, S. K. **X-Ray Spectroscopy**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 8, p. 137-162.
 19. SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 283-306, 1955.
 20. SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 283-306, 1955.
 21. ROUSSEAU, R. M. Corrections for Matrix Effects in X-Ray Fluorescence Analysis: A Tutorial. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 759-777, Junho 2006.
 22. ROUSSEAU, R. M.; BOIVIN, J. A. The Fundamental Algorithm: A Natural Extension of the Sherman Equation Part I: Theory. **The Rigaku Journal**; v. 15, p. 13-28, 1998.
 23. CHRISTENSEN, L. H.; PIND, N. The Application of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence and the Fundamental Parameter Approach to the Analysis of Ni-Fe-Cr Alloys. **X-Ray Spectrometry**, v. 10, p. 156-162, 1981.
 24. BROLL, N. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method. **X-Ray Spectrometry**; v. 15, p. 271-285, 1986.
 25. PELLA, P. A.; FENG, L.; SMALL, J. A. An Analytical Algorithm for Calculation of Spectral Distributions of X-Ray Tubes For Quantitative X-Ray Fluorescence

- Analysis;. **X-Ray Spectrometry**, v. 14, p. 125-135, 1985.
26. BRUKER-AXS. **D8-ADVANCE Operational Manual**. Bruker-AXS. Karlsruhe. 2013.
27. BRUKER-AXS. **S4PIONEER Operational manual**. Bruker-AXS. Karlsruhe. 2010.
28. MACHADO, R. **Pacote de Rotinas para uso em DRX e FRX - IILCODE V1.0**. Não Registrado, 01 jan. 2011.